ANALELE UNIVERSITATII BUCURESTI

CHIMIE

ANUL XXI — Nr 1. — 1972

ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI

CHIMIE

ANUL XX — Nr. 1 — 1972

CHIMIE

REDACŢIA
ANALELE UNIVERSITĂŢII BUCUREŞTI
Şoseaua Panduri nr. 90
Telefon 31.40.00/131

Dedicăm acest număr al revistei „Analele Universității București", Conferinței Naționale a P.C.R., exprimîndu-ne și pe această cale sentimentele noastre de profund atașament față de politica partidului nostru și dorința de a contribui prin specificul muncii noastre la prestigiul tot mai mare al chimiei românești în lume.

Desfășurată în paralel cu activitatea noastră primordială, instruirea și educarea tineretului studențesc — înarmarea lui cu cunoștințe de specialitate și dezvoltarea conștiinței socialiste —, cercetarea științifică, atît cea fundamentală, cît și cea aplicată, aduce satisfacții egale cadrului didactic, apropiindu-l atît de problemele fundamentale ale chimiei, dezbătute în lume, cît și de cele ce se cer rezolvate cu competență în industria chimică românească.

Conștiente de marile sarcini ce le revin în preocupările lor complexe, cadrele didactice din Facultatea de Chimie se angajează ca prin modesta lor contribuție să traducă în viață prevederile programului de dezvoltare multilaterală a societății noastre socialiste.

SUMAR

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

ANALYTICAL CHARACTERIZATION AS INDICATORS OF SOME SULFONEPHTHALEINE DERIVATIVES

GR. POPA and ELENA DĂSCĂLESCU

The characterization of the turning intervals and of the indicator properties of sulfonephthaleine derivatives has occurred by means of { α_c — pH } diagrams

In the present paper the {α_c — pH} diagrams have been drawn for ten sulfonephathaleine derivatives.

The equilibrium constants with proton exchange determined by means of absorption spectra which show isosbestic points [1,2] at a series of sulfonephthaleine derivatives have been used in view of the analytical characterization of these derivatives.

The dibasic acids derived from sulfonephthaleine whose stability constants have been determined, are: phenol-sulfonephthaleine, 3′, 3″ dibromphenol-sulfonephthaleine, 3′, 3″, 5′, 5″ tetrabromphenol-sulfonephthaleine, o-cresol-sulfonephthaleine, 5′, 5″ dibrom-o-cresol-sulfonephthaleine, 3′, 3″, 5′, 5″ tetrabrom-*m*-cresol-sulfonephthaleine, thymol-sulfonphthaleine, 3′, 3″ dibromthymol-sulfonephthaleine, pyrocatechin-sulfonephthaleine and eryochromecyanine R

$$A^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HA^- + H_2O \qquad \text{(I)}$$

$$HA^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H_2A + H_2O \qquad \text{(II)}$$

where A^{2-} is the corresponding anion that plays the part of a central grouping and HA^- and H_2A are the two acids formed by the settling of the proton at the two of atoms phenolic oxygen which are quantitatively characterized by the successive constants K_1 and K_2

$$K_1 = \frac{[HA^-]}{[A^{2-}]\,[H_3O^+]} \qquad (1)$$

and

$$K_2 = \frac{\beta_2}{K_1} = \frac{[H_2A]}{[HA^{-2}][H_3O^+]} \qquad (2)$$

where β_1 and β_2 are the total stability constants.

The values of the successive constants obtained by us for all compounds under investigation [3] are given in table 1; these have been determined in the same conditions ($t = 25 \pm 0.5°C$; $\mu = 0.1\,(KNO_3)$; $[H_2A]_t = 10^{-4}$ mol. l^{-1}).

Table 1

Indicators	lg K_1	lg K_2
Phenol-sulfonephthaleine	1.33 ± 0.03	7.92 ± 0.02
3, 3″ Dibromphenol-sulfonephthaleine	1.51 ± 0.03	6.91 ± 0.04
3′. 3″. 5′. 5″ Tetrabromphenol-sulfonephthaleine		3.62 ± 0.05
o-cresol-sulfonephthaleine	1.56 ± 0.04	8.18 ± 0 03
5′. 5″, S Dibrom-o-cresol-sulfonephthaleine		6.17 ± 0.02
3′. 3″, 5′, 5″; Tetrabrom-m-cresolsulfonephthaleine		4.51 ± 0.05
Thymol-sulfonephthaleine	1.77 ± 0.05	9.10 ± 0.05
3′. 3″ Dibromthymol-sulfonephthaleine		6.99 ± 0.04
Pyrocatechin-sulfonephthaleine		7.91 ± 0.01
Erychromcyanine R		11.90 ± 0.02

For the indicators: 3′, 3″, 5′, 5″ tetrabromphenol-sulfonephthaleine, 5′, 5″ dibrom-o-cresol-sulfonephthaleine, 3′, 3″, 5′, 5″ tetrabrom-*m*-cresol-sulfonephthaleine, 3′, 3″ dibromthymol-sulfonephthaleine, constant K_2 has not been determined since acid H_2A is forming in a strongly acid medium, where no accurate pH measurements could be performed.

Diagrams $\{\alpha_c - pH\}$

From the values of the stability constants β_n and the pH of the solution, the formation degrees [4] are calculated

$$\alpha_c = \frac{\beta_c[H_3O^+]^c}{\sum_0^n \beta_n[H_3O^+]^n} \tag{3}$$

For the polyacid H_NA, there are N + 1 formation degrees α_c:

$$\alpha_0,\ \alpha_1,\ \alpha_2,\ \ldots,\ \alpha_N \tag{4}$$

and for any pH value the sum of the formation degrees α_c is equal to unit

$$\sum_0^N \alpha_c = 1 \tag{5}$$

In the case of dibasic acids derived from sulfonephthaleine, where equilibria (I) and (II) occur, the formation degrees are given by the following relations

$$\alpha_2 = \frac{[H_2A]}{[H_2A]_t} = \frac{\beta_2[H_3O^+]^2}{1 + \beta_1[H_3O^+] + \beta_2[H_3O^+]^2} \quad (6)$$

$$\alpha_1 = \frac{[HA^-]}{[H_2A]_t} = \frac{\beta_1[H_3O^+]}{1 + \beta_1[H_3O^+] + \beta_2[H_3O^+]^2} \quad (7)$$

$$\alpha_0 = \frac{[A^{2-}]}{[H_2A]_t} = \frac{1}{1 + \beta_1[H_3O^+] + \beta_2[H_3O^+]^2}. \quad (8)$$

The formation degrees may be thus calculated for any pH value if the stability constants β_n are known. For any system of polyacids or in general of polycomplexes, the formation degrees α_c, function of pH, may be listed or plotted and they are especially useful in the calculus required by numerous problems of analytical chemistry.

Table 2 shows the values of the formation degress α_0, α_1, α_2 for phenolsulfonephthaleine at various pH values.

Function ψ [5] has been calculated

$$\psi = 1 + \beta_1[H_3O^+] + \beta_2[H_3O^+]^2 \quad (9)$$

where $\beta_1 = 8.26 \times 10^7$ and $\beta_2 = 1.77 \times 10^9$

Table 2

pH	$[H_3O^+]$	ψ	α_0	α_1	α_2
0	1.00	$185.26\ 10^7$	0	0.044	0.955
0.5	$3.17\ 10^{-1}$	$20.32\ 10^7$	0	0.128	0.871
1.0	10^{-1}	$25.96\ 10^6$	0	0.318	0.681
1.5	$3.17\ 10^{-2}$	$43.88\ 10^5$	0	0.596	0.403
2.0	10^{-2}	$10.03\ 10^5$	0	0.823	0.176
2.5	$3.17\ 10^{-3}$	$27.95\ 10^4$	0	0.936	0.063
3.0	10^{-3}	$25.96\ 10^4$	0	0.979	0.020
4.0	10^{-4}	$8.27\ 10^4$	0	0.997	0.002
5.0	10^{-5}	$8.27\ 10^2$	0.001	0.998	0
6.0	10^{-6}	$8.36\ 10$	0.012	0.988	0
7.0	10^{-7}	9.26	0.107	0.892	0
7.5	$3.17\ 10^{-8}$	3.61	0.276	0.723	0
8.0	10^{-8}	1.82	0.548	0.452	0
8.5	$3.17\ 10^{-9}$	1.26	0.792	0.207	0
9.0	10^{-9}	1.08	0.923	0.076	0
9.5	$3.17\ 10^{-10}$	1.02	0.974	0.025	0
10.0	10^{-10}	1.00	0.991	0.008	0

According to data in table 2 we plotted the α_c (pH) functions for phenol-sulfonephthaleine (fig. 1).

Interpretation of diagrams $\{\alpha_c - pH\}$

The plot shows that at pH = 0, the indicator is actually wholly undissociated, i.e. as H_2A ($\alpha_2 = 0.96$). At pH = 3, species H_2A is actually missing and in solution the indicator is found as HA^- ($\alpha_2 = 0.02$; $\alpha_1 = 0.98$).

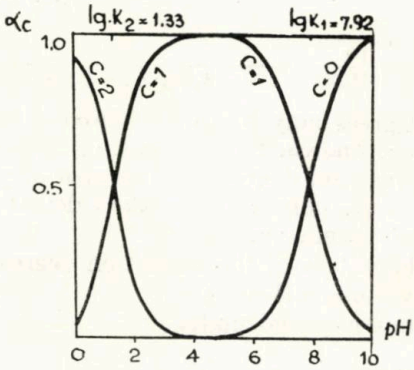


Fig. 1 $\{\alpha_c - pH\}$ Diagram for phenol-sulfonephthaleine.

In the pH range 3—6, species HA^- is stable. At pH > 6 the second dissociation starts accompanied by A^{2-} formation, a dissociation practically completed at pH = 10. From pH 3 to 6 the indicator keeps a unique stable form HA^-. For this entire range $\alpha_1 \approx 1$.

A wide pH range, separating the dissociation in steps of the type H_2A indicator, is useful for the characterization of the indicator properties, ensuring a clear-cut turning between the colours of species HA^- and A^{2-}.

Not all polyacid type indicators have this quality. Thus, in the case of pyrocatechin — sulfonephthaleine, whose diagram is given in figure 2, we notice that in an acid medium between pH = 0 and pH = 4 the species H_3A, H_2A and HA^{2-} simultaneously coexist.

In the pH range 0—4 there cannot be any clear-cut turning interval between the forms H_3A and H_2A^- since in the variation domain proper to the equilibrium

$$H_2A^- + H_3O^+ \rightleftarrows H_3A + H_2O \qquad (10)$$

species HA^{2-} also coexists. This is apparent from the value of function α_1 (pH) that has values ranging from 0.08 (pH=1.5) to 0.96 (pH=3.5). Because of the coexistence of species H_2A^- the turning between the colours of species H_3A and HA^{2-} cannot be clear-cut either.

The values of the function α_2 (pH) vary within this range from 0.27 (pH = 1,5) to 0.03 (pH = 3.5). In exchange, in the pH range 6—10 there will be a clear-cut turning between the colours of species HA^{2-} and A^{3-}, as

seen in fig. 2. Diagrams { α_c — pH } allow the accurate delimitation of the turning interval.

The colour of a species in the presence of another one may be accurately observed only if the concentration ratios of the two species differently coloured is 90/10. Figure 1 shows that:

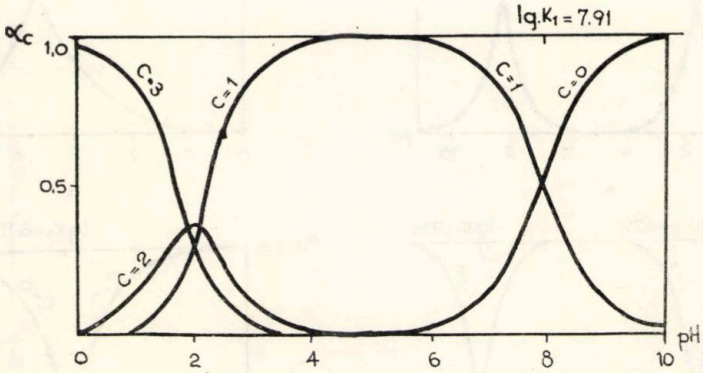


Fig. 2 {α_c — pH} Diagram for pyrocatehin-sulfonephthaleine.

— the first turning interval of phenol-sulfonephthaleine is practically delimited by the pH values corresponding to $\alpha_2 = 0.9$; $\alpha_1 = 0.1$ and $\alpha_2 = 0.1$; $\alpha_1 = 0.9$ i. e. between pH = 0.4 and pH = 2.4;

— the second turning interval is practically delimited by the pH values corresponding to $\alpha_1 = 0.9$; $\alpha_0 = 0.1$ and $\alpha_1 = 0.1$; $\alpha_0 = 0.9$ i.e. between pH = 6.80 and pH = 8.80.

These remarks are also in agreement with the usual way of delimiting the turning interval

$$\Delta pH = \lg K \pm 1 \tag{11}$$

In figure 1 we notice that in the middle of the first turning interval $\alpha_2 = \alpha_1 = 0{,}5$ and therefore Henderson equation becomes

$$pH = \lg K = 1.33 \tag{12}$$

while in the middle of the second turning interval $\alpha_1 = \alpha_0 = 0.5$ and therefore

$$pH = \lg K = 7.92 \tag{13}$$

In this way the values of constants K_1 and K_2 are found again and which characterize the formation equilibria of the chemical species implied in the indicator system. For the less favourable case of the pyrocatechin-sulfonephthaleine if we consider the change from the colour of species H_3A to H_2A^- we find that while for $\alpha_3 = 0.9$; $\alpha_2 = 0.1$ for $\alpha_3 = 0.1$, $\alpha_2 = 0.3$.

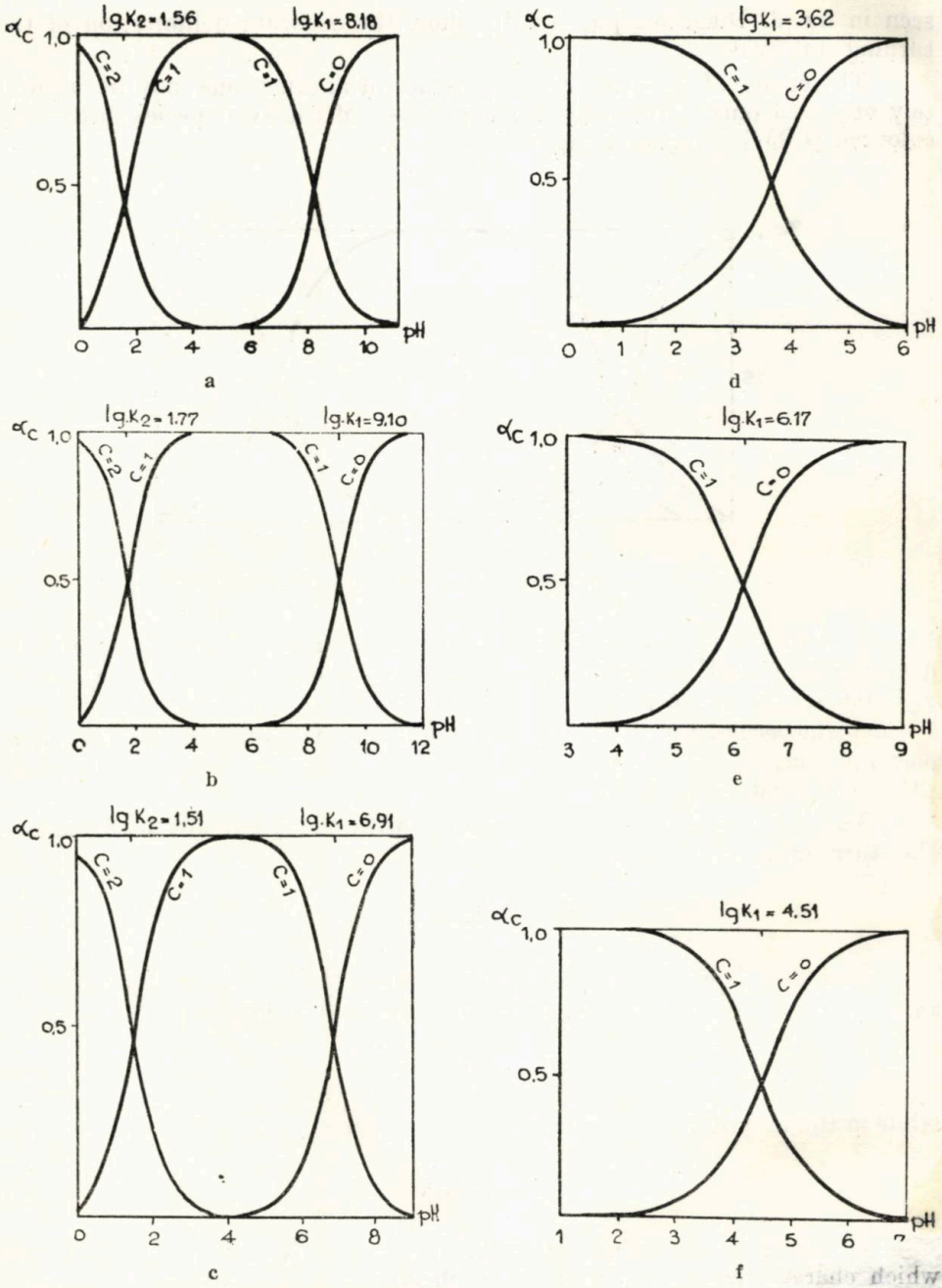


Fig. 3 $\{\alpha_c$ — pH$\}$ Diagrams for: o-cresol-sulfonephthaleine (a); tymol-[illegible] (b); 3′ 3″, dibromphenol-sulfonephthaleine (c); 3′, 3″, 5′, 5″ tetra-bromphenol-sulfonephthaleine (d); 5′ 5″ dibrom-o-cresol-sulfonephthaleine (e); 3′, 3″, 5′, 5″ tetrabrom-m-cresol-sulfonephthaleine (f); 3′, 3″;

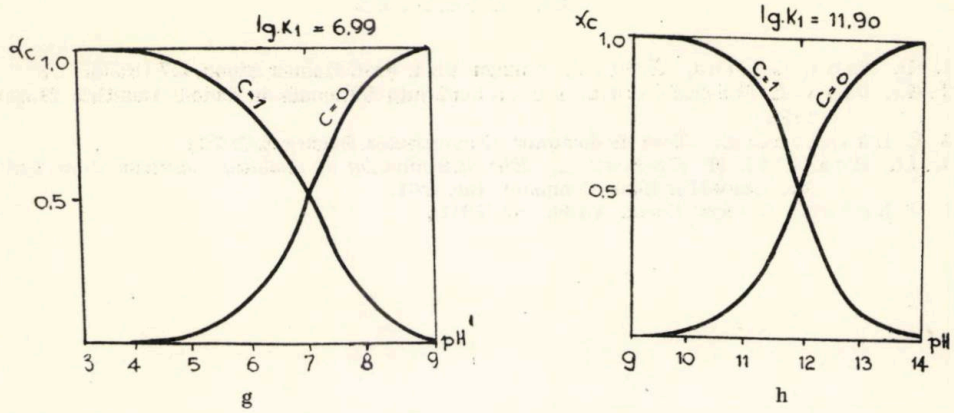


Fig. 3 dibromthymol-sulfonepthaleine (g); eryochromcyanine R(h).

The turning from the colour of species H_3A to the colour of species H_2A^- cannot be clear-cut as in the previous case. Quite casually for the pyrocatechin-sulfonaphthaleine we may use the turning from the colour of species H_3A to the colour of species HA^{2-} since function α_2 has, in this case, relatively small values ($\alpha_2 < 0.35$), which does not enlarge too much the turning interval. Anyhow, the change from the colour of species H_3A to the colour of species HA^{2-} may occur with the contribution of the colour of species H_2A^- and therefore a steady change in the shade to which the eyes will hardly get accustomed ...

The use of the turning from H_3A to HA^{2-} implies, for the suift of the total equilibrium

$$HA^{2-} + 2H_3O^+ \rightleftarrows H_3A + 2H_2O \qquad (14$$

a consumption of hydrogen ions twice as great as in the case of a direct turning of the type

$$H_2A^- + H_3O^+ \rightleftarrows H_3A + H_2O \qquad (15)$$

This implies an even greater indicator error. Figure 3 shows the diagrams for the their sulfonephthaleine derivatives, which are usedful in view of establishing the experimental conditions required by the chemical analysis.

The diagrams point to a suggestive representation of the distribution of the central ion A^{2-} among the various complex species HA^- and H_2A existing in solution. Based on these diagrams the indicator properties of the ten derivatives have been descussed. The characterization of the indicators by means of equilibrium diagrams $\{ \alpha_c - pH \}$ is highly suggestive and allows [illegible]diate knowledge of both the turning domains and of the indicator errors.

REFERENCES

1. Gr. Popa, C. Luca, E. Iosif, Omagiu Acad. Prof. Raluca Ripan 457 (1966).
2. Gr. Popa, E. Dăscălescu., A III-a Conferinţă Naţională de Chimie Analitică, Braşov 1971.
3. E. Dăscălescu., „Teză de doctorat" Universitatea Bucureşti (1971).
4. J.C. Rossotti, H. Rossotti., *The Determination of Stability Constants*, New-York, Mc. Graw-Hill Book Company, Inc 1961.
5. J. Leden., Z. Phys. Chem. A-188, 160 (1941).

LA CONDUCTANCE DE QUELQUES SOLUTIONS D'ALCOXYDES ALCALINS

II. Methoxydes de Li, Na et K dans des mélanges d'alcool-benzène

Fl. BĂRBULESCU, A. GREF et A. BOTEA

RÉSUMÉ

On a détérminé la conductance des méthoxydes de Li, Na et K dans des mélanges d'alcool méthylique-benzène. On a mis en évidence des interactions faibles ion-ion seulement pour CH_3OLi (pour la fraction molaire 0.102 benzène dans l'alcool méthylique).

INTRODUCTION

Un grand nombre d'ouvrage parus ces derniers temps, s'occupent de la conductance des solutions d'alcoxydes, dans le but d'interpréter leur cinétique de réaction.

Les premières mesures précises de la conductance de ces composés, reviennent à Barthel [1]. Il applique le premier, les équations de Fuoss-Onsager à l'étude de la conductance des alcoxydes alcalins dans des solutions d'alcool pur.

On peut pourtant, obtenir des résultats intéressants à partir de déterminations de conductance dans des mélanges de solvants.

Un changement dans la composition du solvant peut conduire en effet, à des variations essentielles des propriétés de l'électrolyte; celles-ci peuvent être dues, soit à une interraction préférentielle des ions de l'électrolyte avec la nouvelle composante du solvant, soit aux interactions des solvants-mêmes.

Afin d'élucider ce problème, on a déterminé la conductance des méthoxydes de Li, Na et K tant dans l'alcool méthylique pur, que dans des mélanges d'alcool-benzène.

PARTIE EXPERIMENTALE

L'alcool méthylique p.a a été purifié des traces d'eau par distillation, sur colonne, en présence de magnésium activé par l'iode. L'alcool anhydre, déposé dans un réservoire d'alcool, peut être amené sous pression d'argon,

dans le doseur de solvant. L'eau résiduelle a été déterminé par la méthode Karl Fischer, le contenu maximum admis étant de 0,01%.

Le benzène, Chemapol, a été distillé avant chaque série d'expériences.

Les mélanges alcool-benzéne ont été faits en volume, dans un vase qui se trouve entre le récipient de solvant et le doseur (fig. 1).

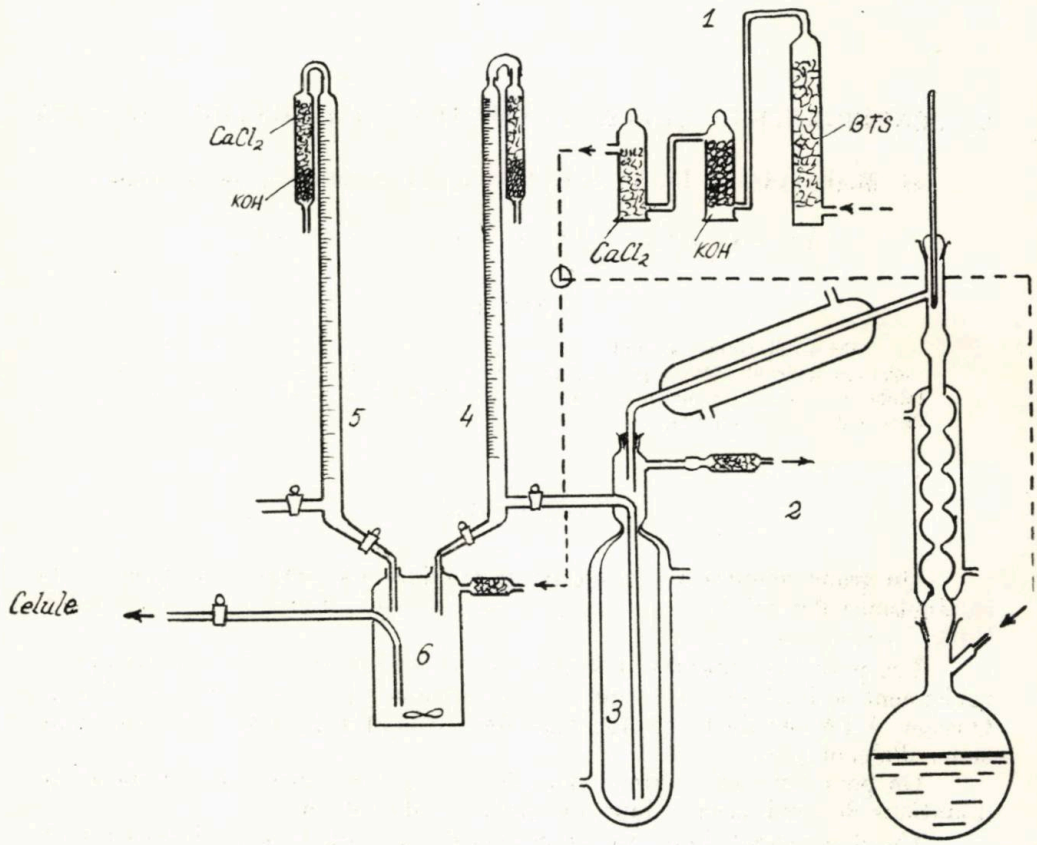


Fig. 1

Les solutions de méthoxydes ont été obtenues par rèaction directe des mètaux de haute pureté sur l'alcool exempt d'air.

Le vase de rèaction est tenu dans une chambre ètanche dans laquelle on maintient une atmosphere d'argon.

On garde la solution dans le vase de réaction qui est muni d'un bouchon special, par lequel on peut extraire, á l'aide d'une seringue microlitrique, la quantitè voulue.

La solution initiale a ètè dosée par la methode conductometrique et par titrage, en présence d'un melange d'indicateurs, 1:1 rouge neutre et bleu méthyléne. Les resultats obtenus par les deux mèthodes sont concordants, la

concentration de la solution pouvant être déterminée avec une précision de 0,02 %.

Les mesures de la conductance ont été faites avec un pont Wyne-Kerr à 25° ± 0,01°C, en atmosphère inerte, dans le dispositif décrit dans un ouvrage antérieur [2].

La cellule avait une constante de 0,7790 cm^{-1}, déterminé à l'aide des solutions de KCl, pour des concentrations variant entre $10^{-2} < c < 10^{-3}$ N.

Dans le tableau I se trouvent les valeurs des conductances équivalentes, obtenues en faisant la moyenne des deux mesures. Ce sont des valeurs corrigées, car on a tenu compte de la conductance du solvant, inférieure à $10^{-6}\Omega^{-1}cm^{-1}$, dans toutes les déterminations.

Tableau I

$\gamma_{C_6H_6} = 0$		$\gamma_{C_6H_6} = 0{,}0481$		$\gamma_{C_6H_6} = 0{,}1021$	
c. 10^3	$\Lambda[\Omega^{-1}\ cm^2]$	c. 10^3	$\Lambda[\Omega^{-1}\ cm]^2$	c. 10^3	$\Lambda[\Omega^{-1}\ cm^2]$
		CH_3OLi			
1,3659	82,67	1,2386	79,00	1,5652	73,50
1,7028	81,96	1,5442	78,09	1,8733	72,48
2,0381	81,23	1,8481	77,37	2,1790	71,55
2,3715	80,60	2,1505	76,63	2,4848	70,73
2,7032	80,00	2,4513	75,92	2,7881	69,95
3,0332	79,17	2,7506	75,27	3,0898	69,23
		CH_3ONa			
1,476	90,06	1,2630	86,01	1,6505	81,67
2,208	88,49	1,8895	84,52	2,7354	79,03
2,936	87,22	2,5127	83,63	3,2733	77,97
3,661	86,10	3,1326	82,15	3,8082	77,02
4,382	85,01	3,7490	81,15	4,3401	76,06
5,099	84,08	4,3627	80,29	5,3950	74,52
		CH_3OK			
2,2158	95,98	2,0187	90,86	2,2092	83,43
2,7625	94,95	2,5167	89,82	2,6441	82,44
3,3063	94,05	3,0121	88,88	3,0766	81,57
3,8472	93,32	3,5049	88,07	3,5070	80,83
4,3853	92,61	3,9951	87,27	3,9350	80,06
4,9206	91,90	4,4828	86,60		

Calculs

Les équations utilisées pour l'analyse des données de conductance sont :

$$\Lambda = \Lambda_0 - Sc^{1/2} + Ec \log c + Jc \qquad (1)$$

au cas où il ne se produit pas d'associations entre les ions de la solution

et

$$\Lambda = \Lambda_0 - S(c\gamma)^{1/2} + Ec\gamma \log c\gamma + Jc\gamma - K_A c\gamma f_{\pm}^2 \Lambda \qquad \text{(II)}$$

pour le cas où seule une fraction d'entre les ions participent à la conductance.

Les coefficients ont les expressions suivantes :

$$S = \alpha\Lambda_0 + \beta = 0{,}8204 \cdot 10^6/DT^{3/2} \cdot \Lambda_0 + 82{,}501/\eta(DT)^{1/2}$$

$$E = E_1\Lambda_0 - E_2 = 56{,}7747 \cdot 10^{12}/(DT)^3 \cdot \Lambda_0 - 0{,}9977 \cdot 10^8/\eta(DT)^2$$

$$J = \sigma_1 \Lambda_0 + \sigma_2 \qquad \text{(III)}$$

avec

$$\sigma_1 = (k^2a^2b^2/12c)\ [h(b) + 0{,}9074 + \ln\ (ka/c^{1/2})]$$

et

$$\sigma_2 = \alpha\beta + 11\beta ka/12c^{1/2} - (kab\beta/8c^{1/2})\,[1{,}0170 + \ln\ (ka/c^{1/2}]$$

$$b = e^2/aDkT\,; \quad k^2 = (\pi Ne^2/125\ DkT) \cdot c$$

$$h(b) = (2b^2 + 2b - 1)/b^3\,; \quad K_A = \gamma^2 c f_{\pm}^2 (1 - \gamma)$$

$$\log f_{\pm}^2 = -\,[3{,}6494 \cdot 10^6/(DT)^{3/2}(c\gamma)^{1/2}\,(1 + ka)$$

Pour un certain solvant, à une température donnée, les expresions des coefficients S, E, J et K_A deviennent fonction seulement des paramètres Λ_0, a et γ ayant les significations connues.

Dans ces conditions, l'équation (I) exprime la dépendance de la conductance équivalente de la concentration et deux paramètres arbitraires :

$$\Lambda = \Lambda\,(c,\ \Lambda_0,\ a) \qquad \text{(IV)}$$

tandis que l'équation (II) indique la conductance, fonction de la concentration et de trois paramètres arbitraires

$$\Lambda = \Lambda\,(c,\ \Lambda_0,\ a,\ \gamma) \qquad \text{(V)}$$

La détermination des paramètres Λ_0 et a de données expérimentales, avec l'équation (I) s'effectue par des approximations successives [2].

Pour pouvoir utiliser l'équation (II) qui donne la conductance équivalente en fonction de la concentration et de trois paramètres arbitraires, on doit connaître les valeurs initiales de deux d'entre eux ; Λ_0 peut être obtenue de la pente de l'équation réduite ($\Lambda = \Lambda_0 - Sc^{1/2}$), et γ_0 est calculé en fonction de concentration, avec l'expression :

$$\gamma_0 = \Lambda/\Lambda_0 F(z) \qquad \text{(VI)}$$

où

$$F(z) = 1 - z(1 - z(1 - z(1 - z(\ldots)^{1/2})^{1/2})^{1/2})^{1/2})^{1/2}$$

et

$$z = S(c\Lambda)^{1/2}\Lambda_0^{\ 3/2}$$

Avec Λ_0 et γ_0 on calcule une nouvelle variable dépendante :

$$\Lambda' = \Lambda + S(c\gamma_0)^{1/2} - Ec\gamma_0 \log c\gamma_0 \qquad \text{(VII)}$$

Dans ce cas, on obtient de l'équation (II),

$$\Lambda' = \Lambda_0 + Jc\gamma_0 - Kc\gamma_0 f_{\pm}^2 \Lambda \qquad \text{(VIII)}$$

qui peut devenir linéaire par les transformations suivantes :

$$\Lambda' - \Lambda_0 = \Delta\Lambda = Jc\gamma_0 - K_A c\gamma_0 f_{\pm}^2 \Lambda \qquad \text{(IX)}$$

$$\Delta\Lambda / c\gamma_0 = J - K_A f_{\pm}^2 \Lambda \qquad \text{(X)}$$

En mettant

$$Y = \Delta\Lambda / c\gamma_0 ; \quad X = f_{\pm}^2 \Lambda,$$

on obtient la droite

$$Y = J - K_A X, \qquad \text{(XI)}$$

de l'ordonné à l'origine et de la pente de laquelle on détermine J et K_A.

Si la valeur initiale du paramètre Λ_0 est plus grande que la valeur réelle, l'équation (XI) est représentée par une courbe avec la concavité en haut, tandis que si Λ_0 est plus petit, on obtient une courbe avec la concavité en bas (*Fig.* 2).

On fait un calcul d'optimisation du paramètre Λ_0, afin que l'équation (XI) soit lineaire sur tout le domaine des valeurs de X. A l'aide de J, obtenu de la pente de la droite (XI), on détermine par interpolation, la valeur de a.

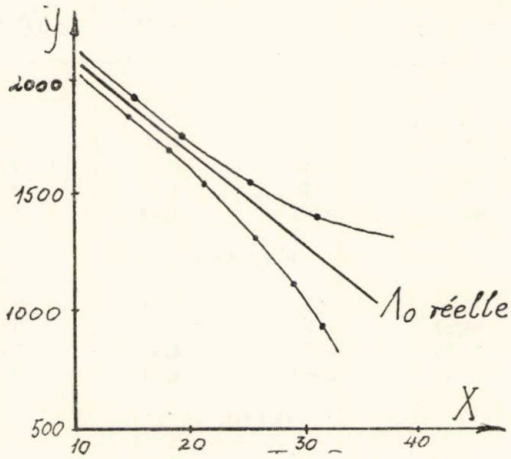


Fig. 2

Pour utiliser les deux équations on a élaboré les programmes de travail sur le calculateur. On a utilisé un calculateur IBM-360, en langage Fortran IV.

Les valeurs des constantes diélectriques (D), des viscosités (η) et des densités (ρ) des solvants, sont prises des tables Landolt-Börnstein[4] (Tableau II).

Tableau II

$\gamma_{C_6H_6}$	D	η[CP]	ρ[g/cm^3]
0	32,64	0,005445	0,7865
0,0481	29,23	0,005521	0,7945
0,1021	26,23	0,005599	0,8035
0,1632	22,80	0,005653	0,8125
0,2018	20,65	0,005685	0,8180
0,2328	19,20	0,005708	0,8220
0,2848	16,84	0,005740	0,8285

Dans le tableau III sont signifiées les conductances équivalentes limites (Λ_0), les constantes d'association (K_A), les valeurs des coefficients J et les valeurs de a, obtenues de nos donnés expérimentales. On peut voir une différence jusqu'a — 0,4% entre les valeurs des conductances déterminées par les deux relations. Pour le cas où il n'y a pas d'association entre les ions, la valeur correcte de Λ_0 doit être celle correspondant à l'équation (I).

Tableau III

CH_3OLi

	Ec. I			Ec. II	
$\gamma_{C_6H_6}$	Λ_0[Ω^{-1} cm^2]	J(a)	a(A^0)	Λ_0[Ω^{-1} cm^2]	K_A
			CH_3OLi		
0	92,15	1500	4,30	92,00	—16,4
0*	92,23	1430	—	92,15	—14,2
0,0481	87,04	1883	4,10	86,95	—12,1
0,1021	84,31	2022	3,50	83,93	1,5
			CH_3ONa		
0	98,21	1624	4,40	98,03	—18,0
0*	98,27	1650	—	98,10	—23,7
0,0480	94,80	2220	4,50	94,27	—20,9
0,1021	90,51	2802	4,60	90,05	—22,5
			CH_3OK		
0	105,33	1795	4,60	105,14	—22,7
0*	105,48	2030	—	105,22	—36,6
0,0481	102,54	2292	4,60	102,20	—30,2
0,1021	95,35	2372	4,70	94,90	—37,39
0,1632	84,92	4513	4,80	84,55	—61,7

* J. Barthel [1]

DISCUSSIONS DES RESULTATS

Des données expérimentales, on voit que dans le méthanol pur, la conductance limite des méthoxydes croît du Li au K : 92,15 Ω^{-1} cm²(CH_3OLi), 98,21 Ω^{-1} cm² (CH_3ONa) et 105,33 Ω^{-1}cm² (CH_3OK).

De même aucun des métoxydes étudiés ne forme d'associations ion-ion ($K_A < 0$).

Comme l'anion de ces composés est le même , il résulte que dans la série Li^+, Na^+, K^+, la mobilité des ions doit présenter un accroissement à partir du Li vers le K, contrairement à l'accroissement de leurs rayons cristallographiques.

On sait[5] que l'ion K^+ peut détruire la structure tétramère de l'eau. Comme l'alcool méthylique pur est fortement associé[6] lui aussi, on peut admettre que K^+ détruit la structure locale de l'alcool méthylique en créant tout autour une zone de viscosité réduite, où il se déplace plus facilement.

L'ion Li^+ dont le volume est petit, ayant un champ puissant, entre immédiatement en interaction avec l'alcool méthylique et constitue une particule dont le rayon est plus grand et la mobilité plus petite.

L'ion Na^+ a une capacité de détruire la structure de l'alcool méthylique inférieure à celle de K^+ et une tendance de solvatation plus accentuée, ce qui explique les résultats expérimentaux.

Dans les mélanges de solvants, alcool-benzène, la conductance limite des méthoxydes décroît avec la teneur en benzène. Ce comportement pourrait être attribué à la réduction de la constante diélectrique et à l'accroissement de la viscosité.

Mais, contrairement aux attentes, les constantes d'association ont des valeurs anomalles pour CH_3ONa et CH_3OK diminuant avec l'accroissement de la teneur en benzène. Ce fait été signalé par Barthel à CH_3OK.

Dans une série d'ouvrage[8, 9, 10] Fuoss a montré que certains liquides, tel que le nitrométhane, nitrobenzène, benzène, méthyl-éthylcétone etc., ajoutés à l'alcool méthylique détermine sa dépolimérisation.

Pour les mélanges des solvants utilisés on admet que les monomères qui résultent, ayant des champs de dipoles très puissants, peuvent entrer dans d'autres interactions. Comme la partie positive de leur dipole est exposée, ils peuvent entrer en interaction de préférence avec les anions.

L'équilibre

$$CH_3O^- + nCH_3OH \rightleftarrows [CH_3O^- \cdot nCH_3OH],$$

qui existe dans l'alcool méthylique pur [11], sera déplacé vers la droite avec l'augmentation de la concentration de benzène dans l'alcool, c'est-à-dire avec l'augmentation de la concentration dans le monomère.

Il faudra que la constante diélectrique se réduise considérablement pour que l'interaction ion-solvant cède à celle ion-ion.

On n'a pu mettre en évidence une interaction ion-ion que pour le CH_3OLi ($K_A = 1,5$), faible, correspondant à une fraction molaire de 0,1021 benzène (D étant réduit à 20%).

Pour le CH_3ONa on a observé une légère réduction de la K_A, tandis qu'au CH_3OK elle décroit beaucoup, ce qui est tout à fait anomal.

La variation de la distance de rapprochement maximum entre les ions *(a)*, déterminée du coefficient J, est en accord avec ces résultats tableau III.

On observe que dans l'alcool méthylique pur *a* croit légèrement, passant de CH_3OLi à CH_3OK.

Pour CH_3OLi, on constate une diminution du paramètre *a* avec l'accroissement de la teneur en benzène, tandis que pour CH_3ONa et pour CH_3OK, la valeur de ce paramètre tend à croître avec l'accroissement de la teneur en benzène.

Ceci signifie une probabilité plus grande de formation des associations ion-ion, dans les solutions de CH_3OLi, en passant de l'alcool pur aux mélanges alcool-benzène.

D'ailleurs, des spectres d'absorbtion en I.R. et des détérminations cryoscopiques [12] on a pu mettre en évidence de fortes interactions ion-ion pour les autres alcoxydes de Li, dans des mélanges d'alcool-benzène.

En concordance avec ces résultats, nos données mettent en évidence la propriété de l'ion Li en CH_3OLi de former des associé interioniques, avec la diminution de la constante diélectrique du milieu.

23 dec. 1971

Laboratoire d'Electrochimie, Faculté de Chimie, Université de Bucarest,

BIBLIOGRAFIE

1. J. Barthel, G. Schwitzgebel, *Z. Phys. Chem.* **54**, 181 (1967)
2. Fl. Bărbulescu, A. Gref, *An. Univ. Bucarest* (sub tipar)
3. R. M. Fuoss, F. Accascina, *Electrolytic conductance* Inter. Publich. London pag. 195 (1959)
4. Landolt Bornstein, 6 Aufl. Bd. 2, Tl. II, **Bandteil C**, 39 (1964).
5. R. L. Kay, D. F. Evans, *J. Phys. Chem.* **70** 2325 (1966).
6. R. Mecke, *Disc. Farad. Soc.* **9**, 161 (1950).
7. G. Schwitzgebel, J. Barthel, *Z. Phys. Chem., N.F.*, **68** 79 (1969).
8. Miller G. Robert, R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75** 3077 (1953).
9. F. M. Sacks, R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.* **75** 5172 (1953).
10. H. Sadek, R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. **76** 5897 (1954).
11. Z. Zecke, *Spectrochim. Acta* **18** 1155 (1962).
12. A. P. Simonov, D. H. Sigorin, T.B. Talalaeva, Dokkl. Akag. Hauyk CCCP 141 (1961)

CU PRIVIRE LA COMPORTAREA ŞI CARACTERIZAREA CROMATOGRAFICĂ PE STRAT SUBŢIRE A UNOR COMPUŞI DIN CLASA TIOAMIDELOR DERIVAŢI AI TIOUREEI, TIOACETAMIDA, TIOBENZAMIDA II.

F. CORNEA şi G. DIACONESCU

S-a studiat comportarea cromatografică a unor substanţe organice ce conţin în moleculă gruparea tioamidă ca de exemplu: tiouree, tioacetamidă, tiobenzamidă şi unii derivaţi ai acestora, folosind ca metodă cromatografia în strat subţire, stabilind totodată condiţiile de lucru.

Ca suport s-a folosit silicagel G, iar ca developant unele amestecuri de solvenţi cu care s-au obţinut separări bune.

S-a determinat R_f-ul tioamidelor menţionate şi s-au făcut unele corelaţii între comportarea cromatografică, bazicitate şi structura tioamidelor studiate.

S-a constatat că substituirea unui atom de hidrogen din gruparea—NH_2 din molecula tioureei cu radicali aril sau substituirea unei grupe amino cu radicali, aduce o creştere apreciabilă a valorii R_f.

În unele cercetări anterioare (1) s-a efectuat un studiu în vederea determinării comportării şi caracterizării cromatografice a unor compuşi organici care fac parte din clasa tioamidelor (tiouree, tioacetamidă şi derivaţi ai acestor substanţe precum şi unele tiobenzomorfolide şi tiobenzopiperidide), metoda de lucru folosită fiind cromatografia în strat subţire.

Ca suport s-a folosit oxid de aluminiu G; s-au stabilit condiţiile de lucru prin care metoda CSS poate fi aplicată cu rezultate bune în clasa tioamidelor, pentru a le determina puritatea, a le identifica şi separa din diverse amestecuri.

Pe baza rezultatelor obţinute s-au tras şi unele concluzii referitoare la influenţa structurii asupra comportării cromatografice, aspect teoretic important în fundamentarea concluziilor practice.

În prezenta lucrare sînt indicate rezultatele obţinute în studiul comportării cromatografice a unor compuşi organici ce conţin în moleculă gruparea funcţională tioamidică (tiouree, tioacetamidă şi derivaţi) folosind de data aceasta ca suport silicagel G.

S-au stabilit şi în acest caz amestecurile de solvenţi cu ajutorul cărora se obţin separări bune iar pentru detectare s-a folosit numai metoda clasică — expunere la vapori de iod.

S-a urmărit de asemenea stabilirea unor corelaţii între comportarea cromatografică şi structura substanţelor cercetate cînd se foloseşte ca suport silicagel.

Comportarea cromatografică s-a argumentat, aşa după cum se obişnuieşte, pe baza valorilor R_f fără a se urmări caracterizarea compuşilor prin valori absolute ci numai relative, ca dispunere a unui compus faţă de celălalt pe „harta cromatografică".

În vederea studiului, substanţele au fost grupate pe baza unor asemănări structurale.

O primă grupă a fost formată din tiouree I, N-feniltiouree II, N, N'-difeniltiouree III, tioacetamidă IV, tiobenzamidă V şi feniltioacetamidă VI.

S-a urmărit efectul exercitat asupra comportării cromatografice prin substituirea unui atom de hidrogen din moleculatioureei sau a unei grupări amino cu diverşi radicali.

Ca suport s-a folosit silicagel G, iar ca developant amestecuri de solvenţi ale căror componente şi proporţiile lor s-au stabilit după mai multe încercări. Pentru substanţele menţionate s-a folosit ca fază mobilă un amestec de solvenţi format din *eter de petrol*, *dietileter*, *cloroform* şi *acid formic* în proporţiile de 30 : 35 : 34 : 1(V/V/V/V) iar grosimea stratului de silicagel de 0,25 mm.

Detectarea s-a făcut cu ajutorul vaporilor de iod pe baza spoturilor de culoare galben-brună ce se formează.

Valorile $R_f \cdot 100$, determinate pentru aceste substanţe în condiţiile menţionate sînt: tiouree $R_f \cdot 100 = 4$; N-feniltiouree $R_f \cdot 100 = 56$; N, N'-difeniltiouree $R_f \cdot 100 = 93$; tioacetamidă $R_f \cdot 100 = 54$; feniltioacetamidă $R_f \cdot 100 = 84$; tiobenzamidă $R_f \cdot 100 = 88$.

În figura 1, a şi b sînt redate cromatogramele substanţelor menţionate.

Valorile R_f scot în evidenţă rolul pe care îl are structura compuşilor studiaţi asupra comportării cromatografice care condiţionează caracterul donor sau acceptor de hidrogen mai accentuat sau mai puţin accentuat al acestor compuşi.

Proprietatea menţionată, de donor-acceptor de hidrogen joacă un rol foarte important, legăturile de hidrogen fiind unul din factorii esenţiali în cromatografia în strat subţire.

Structura electronică şi posibilităţile diferite de formare a legăturilor de hidrogen între substanţele menţionate şi suport — pe de o parte iar pe de altă parte între acestea şi developant, precum şi structura sterică a tioamidelor pot explica comportarea cromatografică diferită, ca o consecinţă a influenţei radicalului asupra grupării tioamidice, a structurii moleculei în ansamblul ei.

Comparînd valorile $R_f \cdot 100$ ale celor şase tioamide menţionate se pot trage concluzii interesante.

În condiţiile de lucru folosite, se observă că tioureea este cea mai puternic adsorbită pe silicagel G, urmînd apoi tioacetamida.

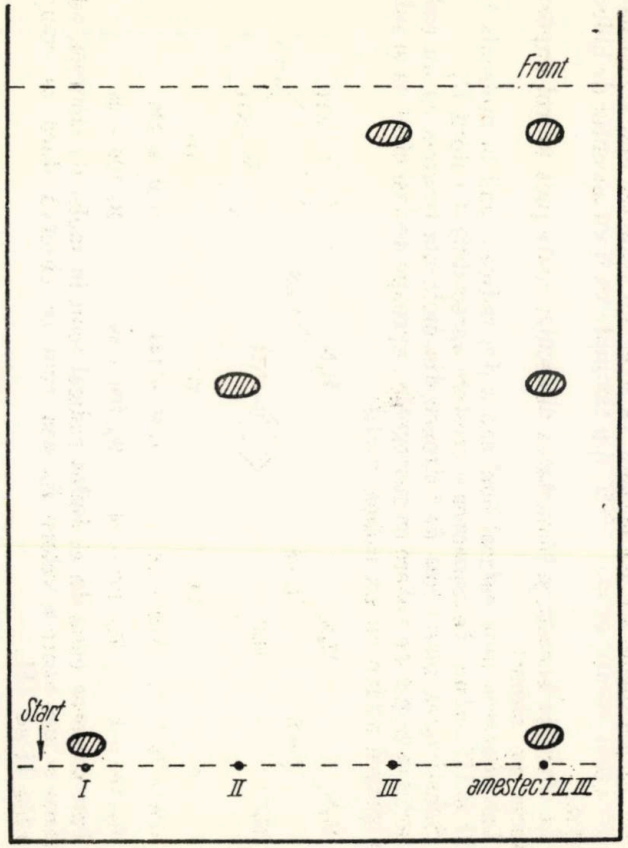
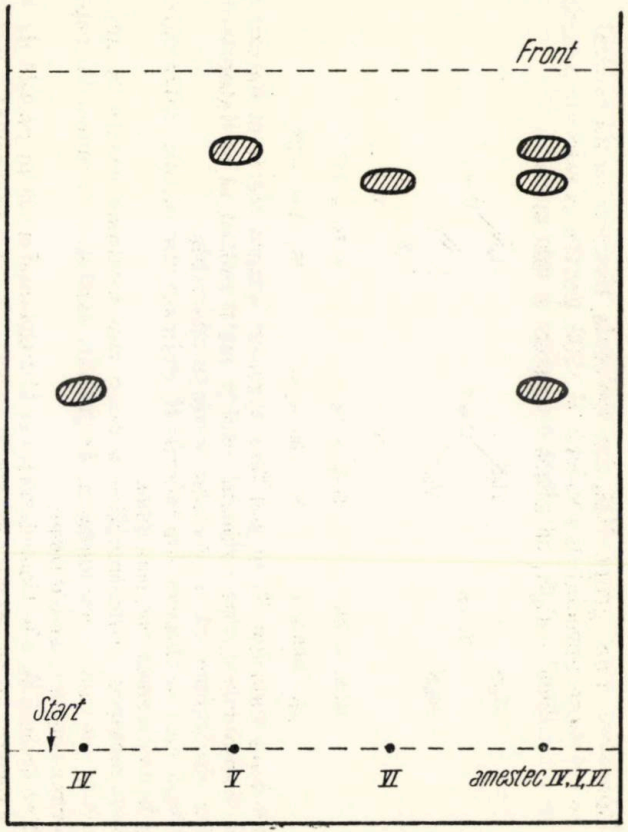
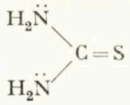


Fig. 1. a) reprezentarea cromatogramei compuşilor I, II şi III



b) reprezentarea cromatogramei compuşilor IV, V şi VI

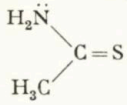
Înlocuirea unei grupe $-NH_2$ din molecula tioureei cu un radical $-CH_3$ aduce o creştere apreciabilă a valorii $R_f \cdot 100$, pentru ca înlocuirea aceleiaşi grupe cu un radical $-C_6H_5$ să aducă o creştere şi mai mare.



I

G.M. = 78

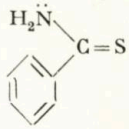
$R_f \cdot 100 = 4$



IV

G.M. = 76

$R_f \cdot 100 = 54$



V

G.M. = 137

$R_f \cdot 100 = 88$

Pe baza valorilor R_f se pot face aprecieri asupra efectului naturii radicalului, deosebirile dintre radicalul fenil şi metil putînd să se datorească atît efectelor electronice cît şi efectului steric în ansamblu.

După cum se observă din valorile R_f indicate mai înainte, între radicalul fenil şi benzil deosebirea este mică.

Comportarea cromatografică a celor trei tioamide scoate în evidenţă şi influenţa pe care o are numărul de grupări existente în moleculă, capabile de a forma legături de hidrogen.

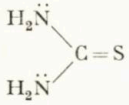
Spectrele I.R. ale tioacetamidei şi tiobenzamidei (2) în pastilă de KBr, indică diferenţe între benzile caracteristice ν C—N, ca o consecinţă a influenţei celor doi radicali asupra acestei legături, care poate avea caracter parţial de legătură dublă.

Caracterul parţial de legătură dublă joacă un rol foarte important în accentuarea sau diminuarea posibilităţii grupei $-NH_2$ de a funcţiona ca acceptor de hidrogen. Cu cît aceasta va avea un caracter mai accentuat de legătură dublă, cu atît grupa $-NH_2$ din tioamide va fi un acceptor de hidrogen mai slab.

În afară de aceasta şi planeitatea moleculei poate juca un rol important în fixarea pe suport.

Introducerea unui radical fenil sau a doi radicali fenil în molecula tioureei (II şi III) aduce de asemenea o creştere apreciabilă a valorii R_f.

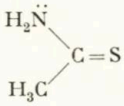
Substituirea unui atom de hidrogen din molecula tioureei cu un radical fenil, are din punct de vedere cromatografic, aproape acelaşi efect ca şi substituirea grupei amino cu un radical metil.



I

GM = 78

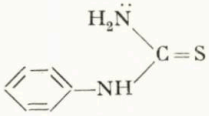
$R_f \cdot 100 = 4$



IV

GM = 76

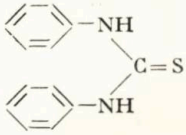
$R_f \cdot 100 = 54$



II

G.M. = 144

$R_f \cdot 100 = 56$



III

G.M. = 230

$R_f \cdot 100 = 93$

Introducerea celui de al doilea radical fenil în molecula tioureei, aduce o creştere şi mai mare a valorii R_f, aşa cum se observă dacă se compară substanţa II cu III.

S-ar putea considera că introducerea radicalilor fenil, în molecula tioureei prin efectele de conjugare pe care le exercită, diminuează caracterul de acceptor de hidrogen al grupei —NH —Ph dacă ne referim la interacţiile dintre substanţele cercetate şi faza fixă. Probabil că legăturile de hidrogen de tipul O—H ... :N< în care suportul este donor de hidrogen joacă un rol mai important în fixarea pe suport decît legăturile de tipul >N—H ... :O< —, în care substanţa ar fi donoare de hidrogen.

În continuare s-a cercetat comportarea cromatografică a trei izomeri şi anume, *orto*, *meta* şi *para* N, N'-ditoliltiouree (VII, VIII, IX). Lucrînd în aceleaşi condiţii ca şi pentru N, N'-difeniltiouree, s-a constatat că cei trei izomeri migrează împreună cu frontul solventului. Deci introducerea unui radical metil pe nucleul benzenic aduce o creştere a valorii R_f.

Folosind un amestec de solvenţi cu o putere eluotropă diferită de a amestecului folosit anterior, am reuşit să separăm cei trei izomeri VII, VIII şi IX.

Amestecul folosit a fost format din: *hexan-dietileter-cloroform-dioxan* în proporţiile 30 : 35 : 34 : 1; (V/V/V/V). Ca suport s-a folosit de asemenea silicagel G în strat de 0,5 mm.

Valorile R_f.100 calculate pentru aceste substanţe sînt: N, N'-orto ditoliltiouree R_f . 100 = 81; N, N'-*meta* ditoliltiouree R_f . 100 = 86,N,N'-para ditoliltiouree R_f . 100 = 84.

În figura 2 este redată cromatograma celor trei izomeri.

După cum se observă, izomerii *orto* şi *para* au valori R_f mai mici decît izomerul *meta*, diferenţierea între ei este netă.

Substituirea unui atom de hidrogen din molecula tioureeei cu grupele $—NH_2$ sau — HN — CS $—NH_2$ aduce o creştere a numărului de grupări din moleculă, capabile de a forma legături de hidrogen. Cercetînd din punct de vedere al comportării cromatografice tiosemicarbazida X şi bitioureea XI comparativ cu tioureea şi ceilalţi derivaţi menţionaţi mai înainte, se constată că aceştia se comportă diferit.

Folosind primul şi al doilea amestec eluant, substanţele nu se pot separa şi rămîn la punctul de start. Cu un alt amestec de solvenţi, diferit de primele ca putere eluotropă şi anume, amestecul format din: *alcool n-amilic*, *acid acetic*, *apă*, *dioxan*, în proporţiile — 80 : 10 : 5 : 5 — (V/V/V/V) a fost posibilă separarea substanţelor I, X şi XI.

În condiţiile menţionate valorile R_f . 100 determinate au fost următoarele: tiouree R_f . 100 = 65; tiosemicarbazidă R_f . 100 = 83; bitiouree R_f . 100 = 76.

În figura 3 este redată cromatograma pentru substanţele I, X şi XI. Ca suport s-a utilizat tot silicagel G în strat de 0,5 mm.

Este curios faptul că deşi în molecula tiosemicarbazidei şi bitioureei posibilităţile de formare a legăturilor de hidrogen şi greutatea moleculară sînt mai mari, comparativ cu tioureea, cele două substanţe sînt mai slab adsorbite. În acest caz probabil faza mobilă care este mult mai polară decît în cazurile anterioare şi care conţine componenţi capabili de a forma fiecare legături de hidrogen cu substanţele menţionate, joacă un rol important.

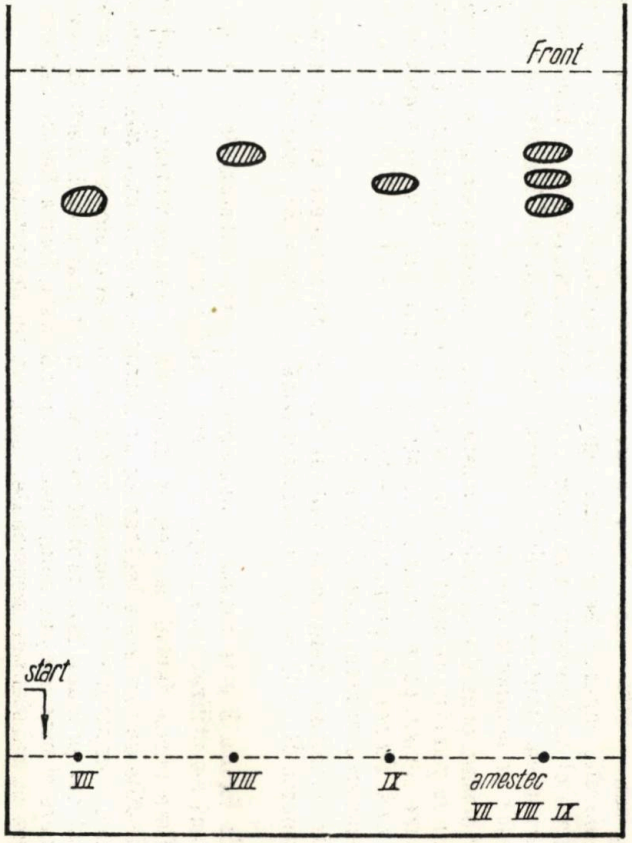


Fig. 2. Reprezentarea cromatogramei compuşilor VII, VIII şi IX

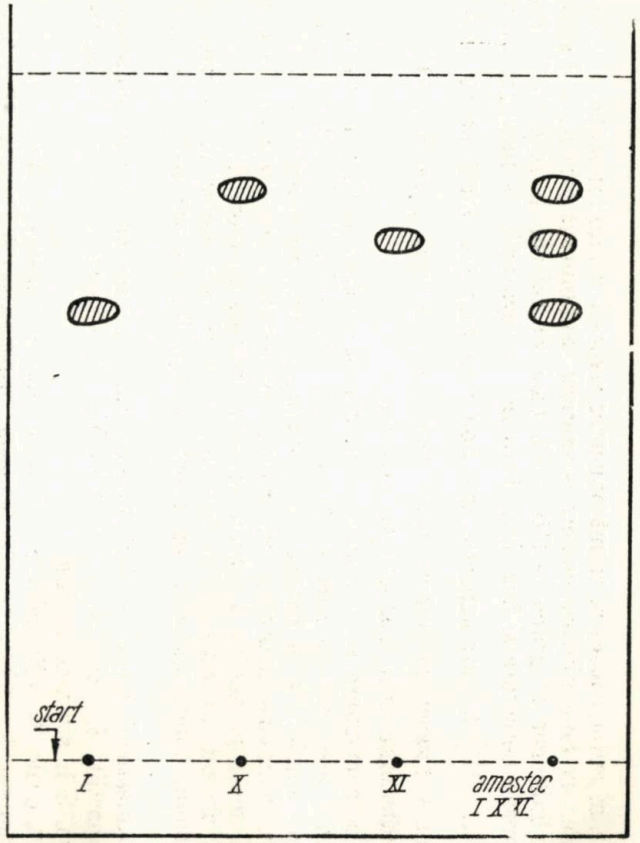


Fig. 3. Reprezentarea cromatogramei compuşilor I, X şi XI

Pe baza valorilor R_f obţinute pentru substanţele cercetate se poate aprecia că substituirea unei grupe $-NH_2$ din molecula tioureei cu radicali metil, fenil sau benzil, precum şi substituirea unuia sau a doi atomi de hidrogen din molecula tioureei cu radicali fenil sau tolil, aduce o scădere a bazicităţii grupei tioamidice şi în consecinţă o creştere a valorii R_f.

Nefolosind acelaşi developant este greu să se compare efectul pe care îl are asupra comportării cromatografice substituirea unui atom de hidrogen din molecula tioureei cu gruparea amino, comparativ cu efectul pe care îl exercită substituirea hidrogenului cu un radical fenil.

Faptul că atunci cînd se foloseşte primul amestec de solvenţi (eter de petrol-dietileter-cloroform- acid formic) cele trei substanţe I, X şi XI rămîn la punctul de start, fără să se observe nici cea mai mică diferenţiere între ele, conduce la ideea că introducerea unei grupe $-NH_2$ sau $HN-CS-NH_2$ în molecula toureei aduce o creştere a puterii de adsorbţie pe suport iar introducerea celorlalţi radicali o scădere.

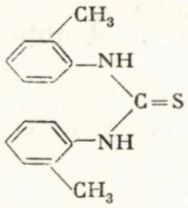
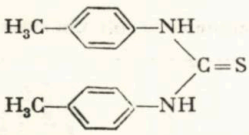
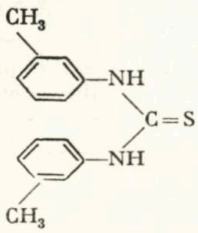
În tabelul următor sînt indicate valorile $R_f \cdot 100$ ale substanţelor cercetate, indicate în ordinea crescătoare a acestei valori şi în funcţie de sistemele eluante folosite.

Tabelul nr. 1

Valorile $R_f \cdot 100$ ale unor compuşi organici cu sulf, din clasa tioamidelor

Nr. crt.	Denumirea substanţei	Formula	Numerotarea în text	Componentele fazei mobile (în volume)	$R_f \cdot 100$	Detectare cu vapori de iod
1	Tiouree	H_2N, H_2N > C=5	I	Eter de petrol-dietileter-cloroform-acid formic30 :35 34 :1	4	galben-brun
2	Tioacetamidă	H_2N, H_3C > C=S	IV	„	54	„
3	N-Feniltiouree	H_2N, H_5C_6-NH > C=S	II	„	56	„
4	Feniltioacetamidă	H_2N, $C_6H_5-CH_2$ > C=S	VI	„	84	„
5	Tiobenzamidă	H_2N, H_5C_6 > C=S	V	„	88	„

Tabelul 1 (continuare)

Nr. crt.	Denumirea substanţei	Formula	Numerotarea în text	Componentele fazei mobile (în volume)	Rf. 100	Detectare cu vapori de iod
6	N, N′-Difeniltiouree	$H_5C_6—NH$ $C=S$ $H_5C_6—NH$	III	„	93	„
7	N, N′-o-ditoliltiouree		VII	Hexan-dietileter-cloroform-dioxan 30 : 35 : 34 :1	81	„
8	N, N′-*p*-ditoliltiouree		IX	„	84	„
9	N, N′ *m*-ditoliltiouree		VIII	„	86	„
10	Tiouree	H_2N $C=S$ H_2N	I	Alcool n-amilic-acid acetic-apă-dioxan 80 : 10 : 5 : 5	65	galben-brun
11	Bitiouree	H_2N $C=S$ S $H_2N—C—HN—NH$	XI	„	76	„
12	Tiosemicarbazidă	H_2N $C=S$ $H_2N—NH$	X	„	83	„

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Exceptînd tioureea, tioacetamida şi tiosemicarbazida, celelalte substanţe cercetate din punct de vedere a comportării cromatografice au fost sintetizate de noi pe baza unor metode indicate în literatură (3—6).

În ceea ce priveşte metoda de lucru s-a folosit tehnica generală a cromatografiei în strat subţire.

Ca fază fixă s-a folosit silicagel G Merck (13% $CaSO_4$) granulaţie fină (1—60 μ).

Plăcile de sticlă utilizate au avut dimensiunile 10/10 cm, iar stratul de silicagel a avut grosimea de 0,25 sau 0,5 mm.

După întinderea silicagelului, în suspensie apoasă şi uscare, plăcile au fost introduse în etuvă, menţinute o oră la temperatura de 100°C şi folosite imediat după răcire.

Substanţele studiate au fost dizolvate în etanol, s-a lucrat cu soluţii 0,05 sau 0,025 M pipetîndu-se 0,01 ml sau 0,02 ml.

Solvenţii utilizaţi pentru obţinerea amestecurilor de developare au fost proaspăt distilaţi. Developarea s-a făcut în atmosferă saturată, ascendent şi unidimensional pe o distanţă de ~ 10 cm de la linia de start.

Pentru detectare se poate folosi atît o soluţie de iod în metanol, de concentraţie 1% care se pulverizează peste placa uscată cît şi vapori de iod. După introducerea plăcilor uscate, în vapori de iod se obţin spoturi de culoare galben-brun. Timpul în care apare spotul, intensitatea culorii şi timpul de dispariţie variază de la o substanţă la alta.

Determinările au fost repetate de mai multe ori.

20—VII—1971

Facultatea de Chimie Laboratorul de chimie organică

BIBLIOGRAFIE

1. F. Cornea, C. Fulea, T. Constantinescu, Analele Univ. Buc. Chimie (sub tipar)
2. F. Cornea şi C. Fulea, Analele Univ. Buc. Chimie XVIII **1** 85 (1969).
3. E. Taylor şi J. Zolthewich, J. Amer. Chem. Soc, **48** 2903 (1960).
4. M. L. Medard, Bull. Soc. Chim. France **3** 1343 (1936).
5. G. VASILIU şi E. COHN, Analele Univ. Buc. Seria St. Naturii **41** 137 (1963).
6. M. Freund şi S. Wischewianski, Ber. **26** 2877 (1893).

ТОНКОСЛОЙНОЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ КЛАССА ТИОАМИДОВ. ПРОИЗВОДНЫЕ ТИОМОЧЕВИНЫ, ТИОУКСУСНОГОАМИДА И ТИОБЕНЗАМИДА II.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе даются полученные результаты в изучении хроматографического поведения некоторых органических серосодержащих веществ: тиомочевина и некоторые производные, тиоуксусныиамид, тиобензамид, употребляя метод тонкослойной хроматографии.

Были установлены условия для хорошего разделения. Сорбентом применяли силикагель Г мерк. Аля разделения употредляли смес расворителеи: в: а) петролейный эфир — диэтиловый эфир — хлороформ — муравьиная кислота (30 : 35 : 34 : 1) для тиомочевины, Н-фенилтиомочевины, Н, Н'-дифенилтиомочевины, тиоуксусногоамида, фенилтиоуксусногоамида и тиобензамида б) гексан-диэтиловый эфирхлороформ — диоксан (30 : 35 : 34 : 1) для орто, мета, пара — дитолилтиомочевины и в) наминовый спирт — уксусная кислота — вода — диоксан (80 : 10 : 5 : 5) для тиомочевины,-тиосемикарбазиды и дитиомочевины.

В этой работе употребляли метод восходящей одномерной хроматографии; обнаружение производилось парами йода.

Основанные на значениях определенных R_f сделаны некоторые отношения между хроматографическим поведением, основостью и структурой изученных веществ.

Установилось, что замещение одной группы NH_2 как одного так и двух атомов водорода из молекулы тиомочевины с радикалами метил или фенил ведет к повышению значения R_f.

LE COMPORTEMENT ET LA CARACTÉRISATION CHROMATOGRAPHIQUE DE QUELQUES THIOAMIDES, PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE DÉRIVÉS DE LA THIOURÉE, THIOACÉTAMIDE, THIOBENZAMIDE

RÈSUMÈ

Dans la présente note, les auteurs indiquent les résultats obtenus dans l'étude du comportement chromatographique des quelques composés organiques sulfurés, par exemple: la thiourée et quelques-uns de ses dérivés, le thioacétamide et le thiobenzamide, en utilisant comme méthode la chromatographie sur couche mince.

On a établi les conditions expérimentales nécessaires pour obtenir de bonnes séparations. Comme adsorbant on a utilisé Silica Gel G Merk.

La phase mobile a éte formée par les suivants mélanges de solvents:

a). éther de pétrole — diéthjléther — chloroforme-acide formique (30; 35; 34: 1), pour la thiourée, thioacétamide, phénylethioacétamide, N-phénylethiourée, N — N'-diphénylethiourée;

b). héxane- diéthyleéther — chloroforme — dioxanne (30: 35: 34: 1), pour *o*, *m*, et *p*-ditlylethiourée, et

c). alcool n-amylique-acide acétique —eau — dioxanne (80: 15: 5: 5) pour la thiourée, thiosemicarbazide et la bithiourée.

Le développement a été fait dans tous les cas monodimensionnel ascendent et pour la détection on a utilisé la vapeur d'iode.

Les valeurs R_f obtenues, donnent la possibilité de faire quelques corrélations en ce qui concerne le comportement chromatographique, la basicité et la structure des substances étudiées.

On a constaté que la substitution d'un groupe NH_2 ou d'un atome d'hydrogène de la molécule de la thiourée, par radicaux méthyle et phényle, apporte une augmentation de la valeur R_f.

COMBINAȚII COMPLEXE ALE Os(II) și Ru(II) CU TRITOLILARSINE

D. NEGOIU și I. ȘERBAN

S-au preparat combinații complexe ale Ru(II), de tipul $[Ru(CO_2)_2X_2L_2]$ (X = Cl; Br, L = o-, m-, p-tolil-arsina), $[MX_2L_3(N_2H_4)]$ (M = Os, Ru; L = p-tolilarsina; X = Cl) și $[OsCl_2LL'_3]$ (L = piperidină, L′ = p-tolil-arsină). Au fost făcute măsurători de conductibilitate și măsurători magnetice, relevînd faptul că produșii sînt neelectroliți și diamagnetici. Se discută spectrele de absorbție în infraroșu ale compușilor.

În ultimii zece ani, s-au efectuat numeroase studii asupra condițiilor de obținere a combinațiilor complexe ale metalelor tranziționale cu triarilarsine sau alchilarsine: $AsPh_3$, $AsEt_2$ Ph, $AsMe_2$ Ph, $AsMePh_2$, etc (1, 2, 3, 4, 5). Lucrările efectuate de L. Vaska și colab. (2, 4) duc la concluzii interesante privind influența solventului asupra sferei de coordinare a ionului metalic. Printre liganzii coordinați se identifică fragmente ale solventului folosit (CO,H). Utilizîndu-se metanol, etanol, aldehidă, eteri, etilenglicol s-a obținut un mare număr de complecși carbonilici sau carbonilhidruri ai metalelor din grupa a VIII-a, în special Os, Ir, Ru, Rh.

În această lucrare, s-au sintetizat noi carbonil-complecși ai Ru(II) și *Os* (II) cu tri o-, m- și p-tolilarsina de tipul $[M(II)(CO)_2X_2L_2]$ (X = Cl, Br; L = o-, m-, p-tolilarsina) și derivați asemănători cu hidrazina și piperidina, $[M(II)X_2LL'_3]$ (X = Cl, L = N_2H_4, $C_6H_{11}N$).

REZULTATE ȘI DISCUȚII

1. *Carbonil-complecși ai Ru(II)* Tratînd cu un exces de p-tolilarsină, soluția roșu intens obținută prin barbotarea unui curent de oxid de carbon prin soluția etanolică fierbinte de $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, se depun după o oră de refluxare cristale galben-pal. Din analiza chimică și din spectru de absorbție în infraroșu se trage concluzia că se formează compunsul $[RuCl_2(CO)_2(Asptolil_3)_2]$ (Tabelul I).

Bromo-derivatul se obține analog, dacă soluția inițială conține un exces de bromură de litiu. Ei se pot purifica ușor prin recristalizare din metanol-clorură de metilen.

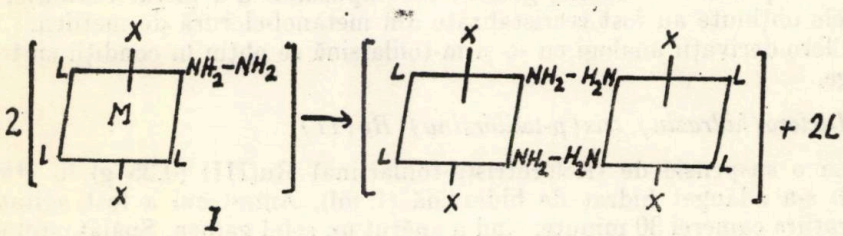
Tabelul nr. 1

Analiza chimică şi proprietăţile fizice ale combinaţiilor complexe

Nr. crt.	Compusul	Analiza chimică		Culoare	Punct de topire (°C)	Conductibilitate molară		Spectru IR
		C %	H %			Conc. 10^{-3} M	$\Lambda\Omega^{-1}$ cm² mol^{-1}	
1	$[RuCl_2(CO)_2(As(p\text{-}C_6H_4CH_3)_3)_2]$	56,80 (57,14)	5,12 (4,54)	Alb-gri	315	0,91	1,52	1990,2060
2	$[RuBr_2(CO)_2(As(p\text{-}C_6H_4CH_3)_3)_2]$	53,53 (52,09)	4,43 (4,14)	Galben-pal	291	0,83	2,13	1990,2060
3	$[RuCl_2(CO)_2(As(m\text{-}C_6H_4CH_3)_3)_2]$	57,01 (57,14)	4,82 (4,54)	Alb-gri	273	1,02	1,92	1980
4	$[RuCl_2(CO)_2(As(o\text{-}C_6H_4CH_3)_3)_2]$	57,90 (57,14)	4,31 (4,54)	Alb-gri	289	0,89	1,45	1976
5	$[Ru(N_2H_4)Cl_2(As(p\text{-}C_6H_4CH_3)_3)_3]$	60,11 (60,55)	5,06 (5,37)	Galben	168	0,96	1,49	930
6	$[OsCl_2(N_2H_4)\ (As(p\text{-}C_6H_4CH_3)_3)_3]$	55,98 (56,54)	5,23 (5,04)	Galben	146	0,98	2,03	935
7	$[OsCl_2(C\ H_{11}N)(As(p\text{-}C_6H_4CH_3)_3)_3]$	58,99 (58,70)	5,12 (5,32)	Galben-verzui	192	1,09	1,32	1090

Cu alchilarilfosfine, J. Chatt şi colab (3) au obţinut compuşi asemănători, ale căror momente de dipol electric corespund unor izomeri cis. Vibraţiile de valenţă ν_{CO}, ale compuşilor preparaţi de noi (Tabelul 1) apar la aceleaşi frecvenţe ca cele ale compuşilor obţinuţi de Chatt. Aceste este un indiciu cert al analogiei de simetrie între cele două clase de compuşi. Carbonil-complecşii o- şi m-tolilarsinei, se obţin în condiţii identice. Ei sînt de acelaş tip şi au proprietăţi foarte asemănătoare; sînt diamagnetici, neelectoliţi în nitrobenzen, uşor solubili în clorură de metilen şi cloroform, greu solubili în acetonă, metanol, etanol şi eter etilic. ($\varkappa_{mol} = -30 \cdot 10^{-6}$ cgs).

2. *Complecşi ai Ru(II) şi Os(II) cu arsine şi amine* Asemănător compusului mer-triclorotris (tri-n-propilarsin) ruteniu (III) preparat de J. Chatt şi G. Leigh (6), compusul $[RuCl_3(As\ p\text{-}tolil_3)_3]$ s-a obţinut prin refluxarea unei soluţii etanolice de $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ şi p-tolilarsină, în prezenţă de acid clorhidric, pentru a evita formarea complexului carbonil-hidrură. Tratînd la rece soluţia etanolică a acestui compus cu o cantitate limitată de hidrazină, se separă după o oră de agitare, un compus galben-pal de compoziţie $[RuCl_2(N_2H_4)(As\ p\text{-}tolil_3)_3]$. În cantitate mai mare decît cea stoechiometric necesară, hidrazina manifestă o puternică tendinţă de a funcţiona ca ligand ambidentat. În cazul compuşilor $[MX_2(N_2H_4)L_3]$ (M = Ru(II), Os(II); X = Cl, Br; L = dimetilfenilfosfină) s-a observat (5) că în exces de hidrazină, prin eliminarea unei molecule de fosfină, se obţin complecşi binucleari, corespunzător schemei:



I

Analiza chimică poate distinge uşor între complexul mononuclear şi binuclear. În condiţiile folosite de noi, s-a obţinut un compus de tipul (I), ceea ce este confirmat şi de prezenţa vibraţiei de valenţă ν_{N-N} la 930 cm^{-1}. În compuşii în care hidrazina funcţionează ambidentat, această bandă este plasată la valori mai mari ($\sim$ 980 cm^{-1}). Compusul este diamagnetic ($\varkappa_{mol} = -25 \cdot 10^{-6}$ cgs), neelectrolit în nitrobenzen, insolubil în etanol, metanol, acetonă, solubil în cloroform.

În acelaş mod s-a preparat şi $[OsCl_2(N_2H_4)(As\ p\text{-}tolil_3)_3]$ care prezintă proprietăţi asemănătoare: neelectrolit în nitrobenzen, diamagnetic ($\varkappa_{mol} = -42 \cdot 10^{-6}$ cgs).

Într-o notă anterioară am descris o metodă de preparare pentru $[OsCl_3(As\ p\text{-}tolil_3)_3]$ (7). În această lucrare am sintetizat $[OsCl_2(C_6H_{11}N)(As\ p\text{-}tolil_3)_3]$ plecînd de la $[OsCl_3(As\ p\text{-}tolil_3)_3]$ prin simpla agitare la temperatura camerei a suspensiei etanolice de p-tolil-arsină şi complex la care s- adăugat piperidină. După 4—5 ore, se separă un solid galben care poate fi purificat prin recristalizare din etanol. Este neelectrolit în nitrobenzen, diamagnetic ($\varkappa_{mol} = -3{,}8 \cdot 10^{-6}$ Analiza chimică şi proprietăţile studiate sînt trecute în tabelul I.

PARTE EXPERIMENTALĂ

Toate sintezele s-au efectuat în atmosferă de azot.

Conductibilitatea electrică s-a măsurat la un aparat „Conductometer" (Cehoslovacia) cu constanta 0,52. Spectrele în infraroşu au fost obţinute la un spectrofotometru IR tip UR 10, Yena.

Dicloro-(dicarbonil)bis(p-tolilarsina) Ru(II)

S-au dizolvat 0,5 g $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ în 15 ml etanol. În soluţie s-a barbotat timp de 5 ore, la cald, oxid de carbon. La soluţia roşie intens s-a adăugat un exces de două ori (~ 3 g) de p-tolilarsină, dizolvată în 75 ml etanol fierbinte. După aproximativ 20 minute, a apărut un precipitat galben-orange. S-a filtrat fierbinte , iar cristalele s-au dizolvat, sub azot, în 50 ml amestec 1 :1 metanol-clorură de metilen. S-a lăsat să se răcească, cînd au apărut cristalele galben-pal aciculare ale compusului.

Dibromo(dicarbonil)bis(p-tolilarsina) Ru(II)

La o soluţie verde-albastru, obţinută prin barbotarea oxidului de carbon, la cald, timp de 5 ore prin soluţia roşie de $RuCl_3 : 3H_2O$ (0,25 g) şi un exces de 8 ori de bromură de litiu în 20 ml etanol, s-a adăugat un exces de tri-p-tolilarsină (2 g) în 50 ml etanol. S-a refluxat sub azot şi după circa 20 minute a apărut o pulbere cristalină, gălbuie a compusului. S-a filtrat fierbinte, iar cristalele obţinute au fost recristalizate din metanol-clorură de metilen.

Cloro-derivaţii analogi cu -o şi m-tolilarsină se obţin în condiţii cu totul analoge.

Dicloro(hidrazin) tris(p-tolilarsina) Ru(II)

La o suspensie de triclorotris(p-tolilarsină) Ru(III) (0,25 g) în etanol (10 ml) s-a adăugat hidrat de hidrazină (1 ml). Amestecul a fost agitat la temperatura camerei 30 minute, cînd a apărut un solid galben. Spălat cu etanol şi uscat în vacuum, dă produsul pur.

Dicloro (hidrazin) tris (p-tolilarsina) Os(II) a fost preparată similar.

Dicloro(piperidin) tris (p-tolilarsina) Os(II)

Unei suspensii de triclorotris (p-tolilarsina) Os (III) (0,25 g) în etanol (15 ml) m i s-a adăugat 0,30 ml piperidină. S-a agitat la temperatura camerei 4—5 ore, cînd s-a separat produsul de culoare galbenă.

25 — IX — 1971 **Catedra de Chimie Anorganică**

BIBLIOGRAFIE

1. L. Vaska, Chem. Ind. 1402, (1961).
2. L. Vaska şi J. Diluzio, J. Am. Chem. Soc., 83, 1262 (1961).
3. J. Chatt, B. L. Shaw, A. E. Field, J. Chem. Soc., 3466 (1964).
4. L. Vaska, J. Am. Chem Soc., 1943 (1964).

5. J. Chatt, G. J. Leigh, R. Paske, J. Chem. Soc., 854 (1969).
6. J. Chatt şi G. J. Leigh, J. Chem. Soc., (A), 2636 (1968).
7. D. Negoiu şi I. Şerban, Analele Univ. Bucureşti, Ser. Ştiinţele Naturii, Chimie, XIX, (1), 101 (1970).

LES COMBINAISONS COMPLEXES DU Os (II) et Ru(II) et TRITOLYLARSINES

RÉSUMÉ

On a preparé les combinaisons complexes du Ru(II) du type $[Ru(CO)_2X_2L_2]$ (X = Cl, Br; L = o-, m-, p-tolylarsine), $[MX_2L_3L']$ (M = Os, Ru; L = p-tolylarsine, L′ = hidrasine; X = Cl) et $[OsCl_2LL'_3]$ (L = pipéridine, L′ = p-tolylarsine). Des mesures de conductibili té et magnétiques ont été effectuées démontrant que les composés sont diamagnétiques et nonélectrolytes. Les spectres en infrarouge des composés sont discutés.

SINTEZE ÎN CLASA DIBENZ-p-DIOXINULUI

SINTEZA UNOR DERIVAŢI HIDROXIALCHILICI ŞI HALOGENOALCHILICI AI DIBENZ-p-DIOXINULUI.

G. VASILIU şi I. BACIU

Prin metode de sinteză adecvate s-au sintetizat o serie de hidroxialchili-derivaţi din clasa dibenz-p-dioxinului: 2-(hidroximetil)-dibenz-p-dioxin, β-(2dibenz-p-dioxinil etanol α-(2-dibenz-p-dioxinil) etanol, α-(2-dibenz-p-dioxinil) propanol, dibenz-p-dioxinil-fenil-carbinol, de la care, prin tratare cu $SOCl_2$ au fost obţinuţi derivaţii cloruraţi corespunzători. Au fost sintetizaţi deasemeni 2-bromometil şi 2-iodometildibenz-p-dioxinul.

Prin tratarea 2-clormetil-dibenz-p-dioxinului cu tiouree, KSCN, piridină şi metil-piridine s-au obţinut compuşii aşteptaţi. Deasemeoi au fost obţinute sărurile de piridiniu corespunzătoare ale 2-bromometil şi 2-iodometildibenz-p-dioxinul.

În literatura de specialitate nu se cunosc pînă în prezent derivaţi din clasa dibenz-p-dioxinului, în care gruparea hidroxil sau halogen să fie grefată în catenă laterală, exceptînd 2-clormetildibenz-p-dioxinul (IV) sintetizat de Gilman şi Dietrich (1) prin clormetilare directă.

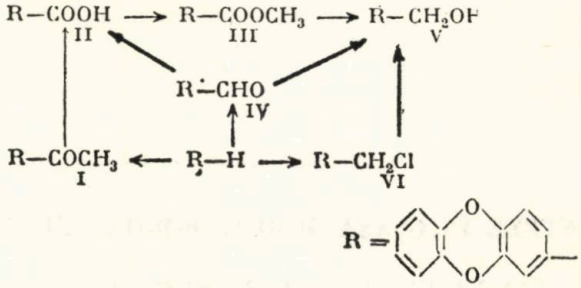
Un studiu comparativ al proprietăţilor unor astfel de compuşi în care gruparea funcţională hidroxil sau halogen se găseşte în diferite poziţii în catena aterală, prezintă interes atît din punct de vedere teoretic cît şi al unor eventuale utilizări practice.

Din aceste considerente, în prezenţa lucrare se descriu sintezele a cinci hidroxialchilderivaţi şi a şapte halogenoalchilderivaţi din clasa dibenz-p-dioxinului precum şi produşii de reacţie a 2-clormetildibenz-p-dioxinului cu tioureea, cu rodanură de potasiu, cu piridină şi cu α, β şi γ-picolina. Deasemeni au fost obţinute sărurile de piridiniu ale 2-brommetildibenz-p-dioxinului şi 2-iodmetil-dibenz-p-dioxinului, precum şi produsul de condensare dintre tiouree şi α-(2-dibenz-p-dioxinil)cloretan.

Astfel, 2-(hidroximetil)-dibenz-p-dioxinul (V) a fost obţinut atît prin reducerea cu hidrură de litiu şi aluminiu a 2-formildibenz-p-dioxinului (IV) cît şi prin reducerea esterului metilic al acidului dibenz-p-dioxin-2-carboxilic l(III).

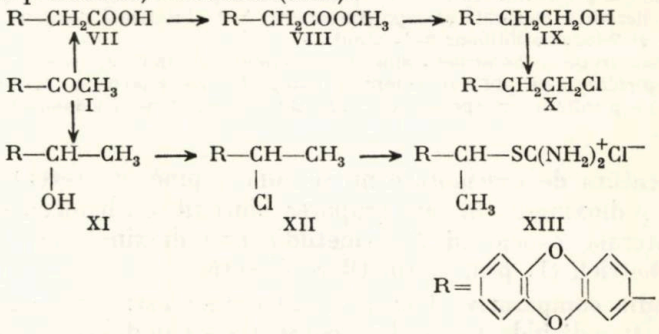
Punctul de topire mixt al compusului (V) obţinut prin cele două metode nu a prezentat depresiune. Prin tratarea 2-(hidroximetil-)-dibenz-p-dioxinului

cu clorură de tionil în soluţie de benzen anhidru, se obţine cu randament bun 2-clormetildibenz-p-dioxinul, identic cu produsul obţinut prin clorometilare directă, după metoda descrisă de Gilman şi Dietrich (1).



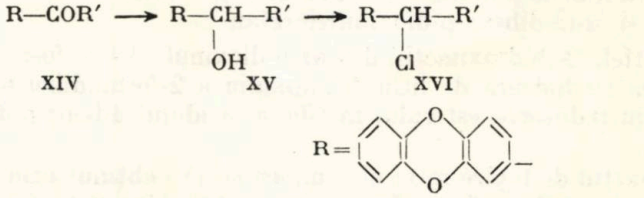
Prin reducerea esterului metilic al acidului 2-dibenz-p-dioxinil acetic (VIII) cu hidrură de litiu şi aluminiu s-a obţinut β-(2-dibenz-p-dioxinil) etanolul (IX) care a fost transformat cu uşurinţă în derivatul clorurat corespunzător (X).

α-(2-Dibenz-p-dioxinil) etanolul (XI) a fost sintetizat prin reducerea 2-acetildibenz-p-dioxinului şi apoi transformat prin tratare cu clorură de tionil în α-(2-dibenz-p-dioxinil)-cloretan (XII).



Cum era de aşteptat, reacţionabilitatea clorului este mai mare în cazul compusului (XII) decît în cazul compusului (X) [numai (XII) reacţionează cu tioureea în mediu de acetonă anhidră, conducînd la aductul (XIII)].

Pentru a obţine α-(2-dibenz-p-dioxinil)-propanolul (XVA) şi dibenz-p-dioxinil-fenil-carbinolul (XVB), s-au redus cu hidrură de litiu şi aluminiu cetonele respective (XIV). Transformarea alcoolilor (XV) în derivaţii clorurati (XVI) corespunzători s-a realizat ca şi în cazurile precedente, cu ajutorul clorurii de tionil.

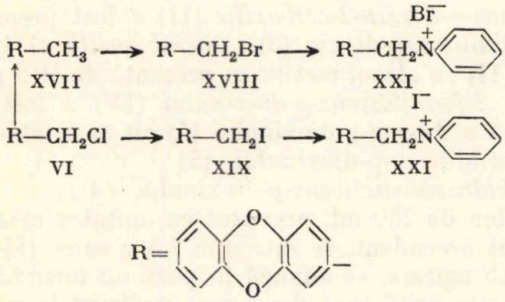


R′ = C_2H_5—(A); C_6H_5—(B).

Derivaţii cloruraţi (XVI) nu reacţionează cu tioureea în mediu de acetonă anhidră, probabil datorită unor împiedicări sterice.

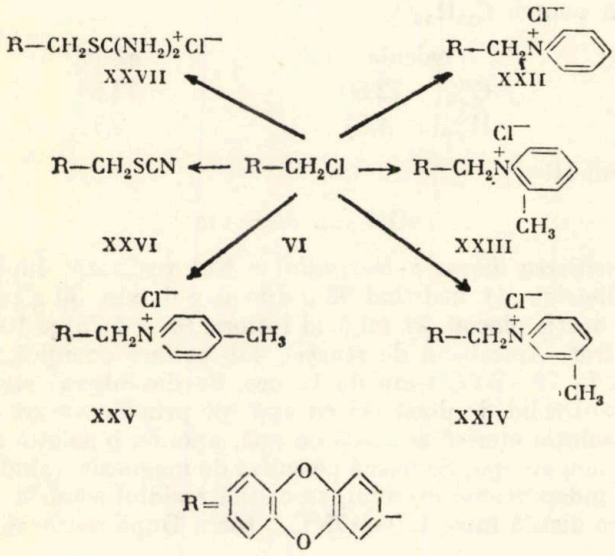
Sinteza 2-bromometildibenz-p-dioxinului (XVIII) a fost realizată prin bromurare cu N-bromusuccinimidă a 2-metildibenz-p-dioxinului (XVII) obţinut la rîndul său prin reducerea 2-clormetildibenz-p-dioxinului cu hidrură de litiu şi aluminiu.

Prin tratarea 2-clorometildibenz-p-dioxinului cu iodură de sodiu în mediu de acetonă anhidră s-a obţinut 2-iodometildibenz-p-dioxinul (XIX)



Sărurile de piridiniu, (XX) şi (XXI), au fost obţinute prin tratarea halogenometilaţilor corespunzători cu piridină anhidră.

Dintre toţi derivaţii cloruraţi descrişi mai înainte, numai 2-clormetildibenz-p-dioxinul reacţionează la temperatura camerei cu piridina şi cu picolinele (XXII—XXV) formînd sărurile corespunzătoare. Deasemeni au fost obţinuţi produşii de reacţie ai clorometilatului (VI) cu rodanura de potasiu (XXVI) şi cu tioureea (XXVII):



Cei 20 de compuşi noi din clasa dibenz-p-dioxinului ale căror sinteze se prezintă în această lucrare, au fost caracterizaţi prin puncte de topire, spectre în infraroşu şi analiză elementară.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

2-*Acetildibenz-p-dioxinul* (I) a fost obţinut prin acetilarea dibenz-p-dioxinului cu clorură de acetil, în prezenţa $AlCl_3$ anhidre (2). Produsul albsidefiu cu p. t. = 133—134°C (din alcool etilic).

Acidul dibenz-p-dioxin-2-carboxilic (II) a fost preparat printr-o reacţie King din 2-acetildibenz-p-dioxin (3). *Esterul metilic* (III) a fst obţinut prin esterificarea lui (II) cu alcool metilic în prezenţă de HCl gazos (3).

Prepararea 2-formildibenz-p-dioxinului (IV) a fost realizată atît prin formilarea directă a dibenz-p-dioxinului (4) cît şi printr-o reacţie Sommellet asupra 2-clormetildibenz-p-dioxinului (5).

Sinteza 2-hidroximetildibenz-p-dioxinului (V).

Într-un balon de 250 ml. prevăzut cu agitator mecanic, pîlnie de picurare şi refrigerent ascendent, se introduc 2,5 g ester (III), dizolvat în 70 ml eter anhidru. Sub agitare, se adaugă în porţiuni mici 1,5 g hidrură de litriu şi aluminiu. Se mai agită încă două ore, încălzind la reflux pe baie de apă. Produsul de reacţie se descompune cu apă şi gheaţă şi se adaugă apoi o soluţie de NaOH 15%. Se separă soluţia eterică, se spală de cîteva ori cu apă şi se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. După îndepărtarea eterului se obţin cristale albe, aciculare cu p. t. = 120—122°C. După recristalizare din eter de petrol, p.t. = 123—124°C. Randament = 1,55 g.

Acelaş produs a fost obţinut prin reducerea a 0,5 g 2-formildibenz-p-dioxin (IV), cu 0,3 g hidrură de litiu şi aluminiu, în 25 ml eter etilic anhidru. P.t. = 123—124°C (din eter de petrol). Randament 0,32 g.

Analiză pentru $C_{13}H_{10}O_3$

	calculat	găsit
C%	72,89	72,54
H%	4,67	4,71

Spectrul IR

νOH ..... 3465 cm^{-1}

Clorometilarea dibenz-p-dioxinului a fost realizată după indicaţiile lui Gilman şi Dietrich (1), utilizînd 92 g dibenz-p-dioxin, 30 g paraformaldehidă, 150 ml acid acetic glacial, 21 ml acid fosforic (d = 1,75) şi 102 ml acid clorhidric concentrat. Amestecul de reacţie, sub agitare energică, se încălzeşte pe baie de apă la 78—80°C timp de 10 ore. Se decantează stratul superior, se spală produsul solid de două ori cu apă tot prin decantare şi se extrage cu eter etilic. Soluţia eterică se spală cu apă, apoi cu o soluţie de bicarbonat de sodiu şi din nou cu apă. Se usucă pe sulfat de magneziu anhidru.

După îndepărtarea eterului, se distilă rezidiul solid în vid, culegîndu-se fracţiunea ce distilă între 170—175°C/5 torri. După recristalizări repetate din

etanol se obţin 19 g produs alb microcristalin, (VI), cu p.t. = 111—112°C [literatură 111—113°C/1)].

Prin refluxarea a 1 g 2-hidroximetildibenz-p-dioxin (V) cu 0,5 ml clorură de tionil, în mediu de benzen anhidru (25 ml), pe bae de apă, timp de o oră, urmată de îndepărtarea benzenului, se obţine 2-clormetildibenz-p-dioxin (VI) brut care se recristalizează din alcool etilic.Produsul alb-cristalin, cu p. t. = 110—111°C. Randament 0,72 g.

Punctul de topire mixt al produsului (VI) obţinut pe cele două căi nu a dat depresiune.

Acidul 2-dibenz-p-dioxinilacetic (VII) a fost preparat printr-o reacţie Willgerodt-Kidler, din 2-acetildibenz-p-dioxin (3). Esterul său metilic (VIII) a fost obţinut prin esterificare directă (3).

Sinteza β-(2-dibenz-p-dioxinil)etanolului (IX). Într-un balon de 250 ml, prevăzut cu refrigerent ascendent, agitator mecanic şi pîlnie de picurare se introduc 2 g hidrură de litiu şi aluminiu în 180 ml eter etilic anhidru. Se picură sub agitare, la temperatura camerei, o soluţie de 3 g ester (VIII) în 50 ml eter etilic anhidru. Se refluxează încă o oră pe bae de apă şi apoi se descompune amestecul de reacţie cu apă şi gheaţă, iar la sfîrşit se adaugă o soluţie de hidroxid de sodiu 10%, pînă la solvirea hidroxidului de aluminiu format.

Se separă stratul eteric, se spală cu apă, se usucă pe sulfat de magneziu anhidru. După îndepărtarea eterului se obţine un produs alb, cu miros slab de flori.

După recristalizare din benzină de extracţie şi apoi din benzen se obţin cristale albe, sidefii, cu p.t. = 83°C. Randament 2,5 g.

Analiză pentru $C_{14}H_{12}O_3$

	calculat	găsit
C%	73,69	73,51
H%	5,26	5,45

Spectrul IR

νOH .....3450 cm^{-1}

Sinteza β-(2-dibenz-p-dioxinil)-cloretanului (X). Un amestec format din 1,5 g (IX), 0,5 ml clorură de tionil şi 20 ml benzen anhidru, se refluxează timp de 2 ore, pe bae de apă, într-un balon de 50 ml prevăzut cu refrigerent ascendent şi tub de clorură de calciu.

Se îndepărtează benzenul la vid, iar rezidiul solid se recristalizează din benzină de extracţie. Cristale albe, sidefii, cu p. t. = 93—94°C. Randament de 1,25 g.

Spectrul IR

νC—O—C ..... 1305 cm^{-1}

(dispare banda de la 3450 cm^{-1}, întîlnită la (IX).)

Sinteza α-(2-dibenz-p-dioxinil)etanolului (XI). Într-un balon de 1 litru prevăzut cu refrigerent ascendent, agitator mecanic şi pîlnie de picurare, se introduc 4 g hidrură de litiu şi aluminiu în 100 ml eter etilic anhidru. Se

adaugă treptat, în porţiuni mici, timp de 4 ore, o suspensie de 22,6 g (0,1 moli) de 2-acetildibenz-p-dioxin (I) în 500 ml eter etilic anhidru. După terminarea adăugării, se mai refluxează pe bae de apă încă 2 ore. Produsul de reacţie se descompune cu apă şi gheaţă şi i se adaugă o soluţie de hidroxid de sodiu 10%. Se spală stratul eteric cu apă şi apoi se usucă pe sulfat de sodiu anhidru.

După îndepărtarea eterului se obţine un produs alb-cristalin, care se recristalizează din benzină de extracţie. Cristale sidefii cu p. t. = 91—92°C. Randament 17 g.

Analiză pentru $C_{14}H_{12}O_3$

	calculat	găsit
C%	73,69	74,16
H%	5,26	5,50

Spectru I.R.

νOH .....3465 cm^{-1}

Sinteza (α-(2-dibenz-p-dioxinil) cloretanului (XII).

Se refluxează timp de 3 ore, un amestec format din 5 g alcool (XI), 1,8 ml clorură de tionil şi 100 ml benzen anhidru.

Se îndepărtează benzenul la vid pe bae de apă, iar rezidiul se recristalizează din benzină de extracţie. Produs cristalin alb-sidefiu, cu p.t. = 80—81°C Randa,emt 3,5 g.

Spectrul I.R.

$\nu C—O—C$ .....1300 cm^{-1}

(dispare banda de la 3465 cm întîlnită la (XI)

Sinteza clorurii de izotiouroniu (XIII).

Se dizolvă 1,23 g clorderivat (XII) şi 0,37 g tiouree în 10 ml acetonă anhidră şi se refluxează pe bae de apă timp de o oră. (după aproximativ 30 de minute apar în balonul de reacţie, cristale albe care se prind în masă pe fundul balonului). Se filtrează cristalele albe, care au p. t = 185—187°C. Randament-1 g.

Analiză pentru $C_{15}H_{15}ClN_2O_2S$

	calculat	găsit
S%	9,92	9,64

Spectrul I.R. $\nu \overset{+}{N}H_2$ .....3080 cm^{-1}

2-*Propionildibenz-p-dioxinul (XIV A)* a fost obţinut prin propionarea dibenz-p-dioxinului (3). Produs cristalin, alb-sidefiu cu p. t. = 83—85°C (din alcool etilic).

Sinteza 2-benzoildibenz-p-dioxinului (XIV B).

Într-un balon de 500 ml prevăzut cu refrigerent ascendent, pîlnie de picurare şi agitator mecanic se introduc 20 g dibenz-p-doixin, 12 g clorură de alu-

miniu anhidră și 120 ml sulfură de carbon. Se adaugă treptat prin pîlnie de picurare 14 g clorură de benzoil dizolvată în 30 ml sulfură de carbon. După terminarea adăugării, se încălzește la reflux pe bae de apă, o oră.

Produsul de reacție se descompune cu apă și gheață și se adaugă apoi 50 ml HCl 10%. Produsul solid se filtrează la trompă și se spală cu apă. Se recristalizează din alcool etilic, obținîndu-se paete alb-argintii, cu p.t. = 141—142°C.

Soluția de sulfură de carbon se separă în pîlnia de separare, se spală bine cu apă și se evaporă la sec., Rezidiul solid se recristalizează din alcool etilic, obținîndu-se aceleași cristale, ca mai sus. Randament 12 g.

Analiză pentru $C_{19}H_{12}O_3$

	calculat	găsit
C%	79,16	78,83
H%	4,16	4,22

Spectrul I.R.

$\nu C = O$ ..... 1650 cm^{-1}

Alcoolii (XV) au fost sintetizați prin reducerea cetonelor respective (XIV) cu hidrură de litiu și aluminiu, în mediu de eter etilic anhidru, după procedeul descris la sinteza compusului (XI).

Compusul (XV A) — Cristale aciculare, albe, cu p.t. = 56—58°C (din eter de petrol) Randament 79%.

Analiză pentru $C_{15}H_{14}O_3$

	calculat	găsit
C%	74,38	74,21
H%	5,78	5,94

Spectrul I.R.

νOH ..... 3465 cm^{-1}

Compusul (XV B) — Produs alb-sidefiu, sub formă de cristale aciculare, cu p. t. = 128—129°C (din benzină de extracție). Randament 67%.

Analiză pentru $C_{19}H_{14}O_3$

	calculat	găsit
C%	78,62	79,09
H%	4,82	4,71

Spectrul I.R.

νOH ..... 3470 cm^{-1}

Clorderivații (XVI) au fost sintetizați prin tratarea alcoolilor (XV) cu clorură de tionil în mediu de benzen anhidru. Se refluxează pe bae de apă

2 ore, apoi se îndepărtează benzenul. Rămîn în ambele cazuri, produşi uleioşi, care se reiau cu benzină de extracţie la cald. După răcire, se depun tot produşi uleioşi. Se îndepărtează prin evaporare benzina de extracţie şi se adaugă eter de petrol. După frecare cu bagheta se obţin produşi cristalizaţi.

Compusul (XVI) — Produs alb, cristalin, cu p. t. = 33—34°C Randament 61%.

Compusul (XVIB) — Cristale albe, cu p.t. = 31—33°C Randament 54%.

Prepararea 2-metildibenz-p-dioxinului (XIIV) a fost realizată prin reducerea clorometilatului (VI), cu hidrură de litiu şi aluminiu.

Se suspendă 1,5 g hidrură de litiu şi aluminiu în 30 ml eter etilic anhidru şi sub agitare energică, se picură o soluţie de 5 g 2-clormetildibenz-p-dioxin dizolvat în 100 ml eter etilic. Se mai încălzeşte la reflux, pe bae de apă, o oră. Amestecul de reacţie se descompune cu apă şi gheaţă. Se adaugă apoi o soluţie de HCl 10% pînă la dizolvarea hidroxidului de aluminiu format. Se separă soluţia eterică, se spală cu apă şi se usucă pe clorură de calciu anhidră.

După îndepărtarea eterului, prin evaporare rămîne un produs alb, care se recristalizează din eter de petrol. Prisme cu p.t. = 54°C (literatură 54°) (6).

Sinteza 2-bromometildibenz-p-dioxinului (XVIII)

Într-un balon de 100 ml, prevăzut cu refrigerent ascendent, se introduc 0,5 g 2-metildibenz-p-dioxin, 0,5 g N-bromsuccinimidă şi 25 ml tetraclorură de carbon anhidră, la care se adaugă 2 picături de perbenzoat de t-butil. Se încălzeşte la reflux slab, în prezenţa unei surse de lumină (100 W), timp de 20 ore, agitînd ocazional.

Se răceşte, se filtrează succinimida, iar soluţia de tetraclorură de carbon se evaporă aproape de sec. Se obţin cristale, care se recristalizează din alcool etilic. Produs alb cu p.t. = 115—116°C. Randament 0,6 g.

Analiză pentru $C_{13}H_9BrO_2$

	calculat	găsit
C%	56,31	56,42
H%	3,24	3,61

Sinteza 2-iodmetuldibenz-p-dioxinului (XIX). Într-un balon de 100 ml prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 0,7 g 2-clormetildibenz-p-dioxin, 0,6 g iodură de sodiu şi 50 ml acetonă anhidră.

Se încălzeşte la reflux slab, 1,5 ore. Se lasă la temperatura camerei, agitînd ocazional 24 de ore. Se filtrează sărurile anorganice, iar soluţia acetonică se evaporă la sec. Se extrage rezidiul cu eter etilic, se spală bine cu apă soluţia eterică şi se usucă pe sulfat de magneziu anhidru. După îndepărtarea eterului, se obţine un produs solid, alb, gălbui, care se recristalizează din alcool etilic. P. t. = 115—117° (Punctul de topire mixt cu 2-clormetildibenz-p-dioxinul a prezentat o depresiune marcantă). Randament 0,65 g.

Analiză pentru $C_{13}H_9IO_2$

	calculat	găsit
C%	48,14	47,86
H%	2,78	3,08

Sinteza halogenurilor de piridiniu (XX—XXII) și a clorurilor de picoliniu (XXIII—XXV).

Se tratează 0,5 g halogenometildibenz-p-dioxin cu 3 ml piridină anhidră. Se lasă la temperatura camerei 48 ore, după care se filtrează la trompă cristalele formate și se spală pe filtru cu o cantitate mică de alcool etilic absolut. (Inițial, halogenometildibenz-p-dioxinul se solvă complet în piridină respectiv picolină, și în scurt timp apar cristale ale compusului nou format).

Datele experimentale ale acestor compuși sînt trecute în tabela următoare:

Substanța	Randament %	p.t. °C	Analiză N%	
			Calculat	găsit
XX	87	218—220	3,93	4,12
XXI	83	197—199	3,47	3,55
XXII	92	234—236	4,49	4,84
XXIII	78	195—196	4,30	4,23
XXIV	75	235—238	4,30	4,57
XXV	76	233—236	4,30	4,49

Sinteza 2-rodanometildibenz-p-dioxinul (XXVI) a fost realizată prin tratarea a 2,1 g 2-clormetildibenz-p-dioxin (VI) cu 0,8 g rodanură de amoniu, în mediu de alcool etilic. Produsul alb-cristalin, cu p.t. = 147—148° (din alcool etilic). Randament 2,6 g.

Analiză pentru $C_{14}O\ NO_2S$

	calculat	găsit
N%	5,49	5,63

Sinteza clorurii de izotiouroniu (XXVIII).

O soluție formată din 2,5 g clormetildibenz-p-dioxin, 0,7 g tiouree și 25 ml acetonă anhidră se introduc într-un balon cu fund rotund de 50 ml, prevăzut cu refrigerent ascendent și se încălzește la reflux slab. După cîteva minute apar cristale albe de produs. Se continuă încălzirea 2 ore. Cristalele formate se filtrează pe pîlnie Buchner și se spală cu puțină acetonă uscată. Randamentul 2,1 g. Produs, alb-cristalin, cu p. t. = 207—209 (din alcool metilic absolut).

Analiză pentru $C_{14}H_{13}ClN_2O_2S$

	calculat	găsit
N%	9,07	9,48

Spectrul I.R.

$\nu \overset{+}{N}H_2$ .....3085 c

BIBLIOGRAFIE

1. H. Gilman şi J. J. Dietrich, J. Org. Chem. 22, 1403—6 (1957).
2. G. Vasiliu şi I. Baciu, Revista de Chimie, 1968, 706—708.
3. G. Vasiliu şi I. Baciu, Revista de Chimie. 1971, 6—8.
4. G. Vasiliu şi I. Baciu, Analele Univ. Bucureşti, seria Chimie, Anul XV (1) 125—128 (1966).
5. I. Baciu, D. Marin şi E. Popescu, Analele Univ. Bucureşti. Seria Chimie, Anul XIX (2), 138—142 (1970).
6. M. Tomits, J. Pharm. Soc. Japan, 56, 814 — 828 (1936), Chem. Abstr. 32, 8426 (1938).

27 *martie 1972*

Catedra de chimie organică

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ГИДРОКСИАЛКИЛ И ГАЛОГЕНОАЛКУЛ ПРОИЗВОДНЫХ ДИБЕНЗ – Р — ДИОКСИНА

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе описаны методы синтеза ряда гидроксиалкил производных дибенз — р — диоксина: 2-(гидроксиметил) -дибенз — р — диоксин, β-(2-дибенз — р — -диоксинил)-этанол, α-(2-дибенз — р — диоксинил)-этанол α-(2-дибенз — р — диоксинил)-пропанол, дибенз — р — диоксинил-фенил-карбинол, из которых под действием были получены соответствующие хлорпроизводные.

Также, были синтетизированы и 2-бромметил-и 2-иод-метил-дибенз — р — диоксин.

Последствием реакции 2-хлорметил-дибенз — р — диоксина с тиомочевиной, KSCN, пиридином и алкил-пиридинами были получены ожиданные вещества.

Были синтетизированы и пиридиновые соли соответствующие 2-бромометил — и 2-иодометилдибенз — р — диоксина.

HYDROXIALKYL- UND HALOGENOALKYL-DERIVATE DES DIBENZO-P-DIOXINS

ZUSAMMENFASSUNG

Durch geeignete Verfahren wurden eine Reie von Hydroxialkyl-Derivaten der Klasse des Dibenzo-p-dioxins dargestellt: 2-(Hydroximethyl)-dibenzo-p-dioxin. β-(2-Dibenzo-p-dioxinyl)-ethanol, α-(2-Dibenzo-p-dioxinyl)-ethanol, α-(2-Dibenzo-p-dioxinyl)-propanol, Dibenzo-p-dioxinyl-phenylcarbinol, von Welchen, durch Unsetzung mit $SOCl_2$, die entsprechenden Chloroalkyl-Derivate erhalten wurden.

Es wurden ebenfalls 2-Bromomethyl- und 2-Iodomethyl-dibenzo-p-dioxin synthetisiert.

Durch Versetzung des 2-Chloromethyl-dibenzo-p-dioxins mit Thioharnstoff, KSCN, Pyridin und Methylpyridine wurden die erwarteten Verbindungen erhalten.

Es wurden ebenfalls die entsprechenden Pyridiniumsalze des 2-Bromomethyl- und 2-Iodomethyldibenzo-p-dioxins erhalten.

CONTRIBUTIONS TO THE CHEMISTRY OF QUATERNARY AMMONIUM SALTS

MIXED HALOGENOMERCURATES (II) WITH COORDINATION NUMBER THREE

MARTA STAN and FLORICA ZĂLARU

With a view to following up the influence of the cation on mixed halogenomercurates of Hg(II), new compounds of the type R [HgX_2Y], where R = N-cetyl-pyridinium and N-cetyl-2,4-lutidinium, while X, Y = the halogens of Cl, Br, I, have been synthetized and studied.

Numerous works have been published in recent years, which deal with the influence of external cations on the properties of binary Hg(II) complexes, but few data are so for available on the cation's influence, for complexes with mixed ligands [1, 2]. Czakis — Sulikowska [3] amply studies the cation's influence on mixed Hg(II) complexes with cations belonging to the 1st and 2nd main groupx. Using big organic cations of the type N-cetyl-α (β, γ)-picolinium we have followed up the influence of the position of the methyl grouping from the pyridine nucleus [4, 5] on the properties of mixed Hg(II) complexes. The present paper carries on this study and follows up the influence of the number of methyl groupings of the pyridine nucleus in compounds of the type R [HgX_2Y] where R = N-cetyl-pyridinium and N-cetyl-2,4-lutidinium while X and Y = the halogens of Cl, Br, I.

RESULTS AND DISCUSSION

Mixed halogenmercurates (II) of N-cetyl-2,4-lutidinium have been obtained, like those of N-cetyl-picolinium [4, 5], in ethanol medium by an addition reaction of the type:

$$HgX_2 + \text{(N-cetyl-2,4-lutidinium)}\ Y \rightarrow \text{(N-cetyl-2,4-lutidinium)}\ [HgX_2Y]$$

Some mixed halogenomercurates (II) of N-cetyl-pyridinium have been obtained by a substitution reaction of the type:

$$\text{(N-cetyl-py)}\ [HgCl_3] + Y^- = \text{(N-cetyl-py)}\ [HgCl_2Y] + Cl^-,$$
$$\text{where } Y^- = Br^-,\ I^-$$

$$\text{(N-cetyl-py)}\ [HgX_2Cl] + Y^- = \text{(N-cetyl-py)}\ [HgX_2Y] + Cl^-,$$
$$\text{where } X = Br^-,\ I^-;\ Y = I^-,\ Br^-$$

Substitution of ligands Br^- and I^- for Cl^- is consistent with the literature data [6] according to which ary substitution reaction of the type

$$HgX_n + Y^- \rightleftarrows HgX_{n-1}\ Y + X^-$$

occurs when the electronegativity of the ligand Y is smaller than that of ligand ligand X.

The following 12 new compounds have been synthetized and analyzed:

$R[HgCl_2Br]$, $R[HgCl_2I]$, $R[HgBr_2Cl]$, $R[HgBr_2I]$, $R[HgI_2Cl]$ and $R[HgI_2Br]$

where R = N-cetyl-pyridinium and N-cetyl-2,4-lutidinium.

The influence of the number of methyl groupings from the pyridine nucleus on the melting temperature, the solubility and the optical properties of newly synthetized compounds has been followed up. Table 1 shows that the melting temperatures of the compunds of N-cetyl-2,4-lutidinium are lower than those of N-cetyl-py. Analogous compounds of N-cetyl-α(β, γ)-picolinium [3, 4] have intermediate melting temperatures between those of cetyl-pyridinium and cetyl-2,4-lutidinium.

The introduction of one or two methyl groupings in the pyridine nucleus could seemingly result in the lowering of the melting temperature.

By comparing the solubility in ethanol, at 23°C, of the (N-cetyl-py) $[HgX_2Y]$ compounds to that of the corresponding N-cetyl-2,4-lutidinium compounds, we notice the smaller solubility of N-cetyl-pyridinium compounds, of the order of 10^{-3} mole/l, against that of N-cetyl-2,4-lutidinium compounds (table 1). The introduction of two methyl groupings in the pyridine nucleus leads to the increase in the compounds solubility

Tablé nr. 1

Solubilities in ethanol, at 23 C, and melting points of (N-cetyl-pyridinium) $[HgX_2\ Y]$ adn (N-cetyl-2,4-lutidinium) $[HgX_2\ Y]$

Compound	Solubility in mole/l	m.p. °C
(N-cetyl-py) $[HgCl_2Br]$	3.82×10^{-3}	81—82
(N-cetyl-py) $[HgCl_2I]$	$7,76 \times 10^{-3}$	68—69
(N-cetyl-py) $[\Phi gBr_2Cl]$	2.72×10^{-3}	82—83
(N-cetyl-py) $[\Phi gBr_2I]$	2.28×10^{-3}	81—82
(N-cetyl-py) $[HgI_2Cl]$	4.44×10^{-3}	74—76
(N-cetyl-py) $[HgI_2Br]$	1.55×10^{-3}	75—76
(N-cetyl-2,4-lut.) $[HgCl_2Br]$	1.93×10^{-2}	53—54
(N-cetyl-2,4-lut.) $[HgCl_2I]$	2.13×10^{-2}	44—45,5
(N-cetyl-2,4-lut.) $[HgBr_2Cl]$	1.29×10^{-2}	52—53
(N-cetyl-2,4-lut.) $[HgBr_2I]$	9.75×10^{-2}	48—49
(N-cetyl-2,4-lut.) $[HgI_2Cl]$	2.49×10^{-2}	34—37
(N-cetyl-2,4-lut.) $[HgI_2Br]$	1.06×10^{-2}	38—39

As seen in table 1, the statement [3, 4, 7] is also again confirmed, that the solubility of compounds with Br^- in the complex anion is lower than that of compounds with Cl^{-1} and I^-.

The substances have been characterized by absorption spectra in the 200—400 mμ range, determined in ethanol solution and in acetonitrile solution. The spectra have been compared to those of N-cetyl-2,4-lutidinium halides and (N-cetyl-py) Cl.

All N-cetyl-2,4-lutidinium halides, in ethanol, show three absorption maxima at $\lambda_1 = 262$ mμ, the intensity order being Cl > Br > I, $\lambda_2 = 222$—225 mμ (intensity I ≫ Cl > Br) and $\lambda_3 = 198$ mμ, intensity I > Br > Cl (Fig. 1a). The absorption maximum at $\lambda_1 = 262$ mμ, met both at N-cetyl-2,4-lutidinium halides and at all (N-cetyl-2,4-lutidinium) $[HgX_2Y]$ compounds, in ethanol, is assigned to the cation. The slight shift with respect to 259 mμ characteristic of 2,4-lutidinium in HCl 0,1 and NaOH 0.1n solution [7, 8] might be accounted for by the solvent's influence. The absorption λ_2 and λ_3 are charge transfer bands characteristic of the halogens [9, 10]; λ_3 is likely to be an overlapping of the charge transfer absorption characteristic of the halogens with a band proper to the pyridine nucleus in this domain [11].

In acetonitrile (fig. 1b) the cation's band is kept only for (N-cetyl-2,4-lutidinium) X (where X = Cl^-, Br^-). For N-cetyl-2,4-lutidinium iodide this band is covered by the band at 246 mμ characteristic of I^- in acetonitrile [12, 13]. I^- absorption within this range has been described by a charge transfer mechanism to the solvent, $I^- \rightarrow N{\equiv}C{-}CH_3$ [14] since the acetonitrile has π-polarized bonds which might easily accept an electron.

In the 222—225 mμ range, the value of the bands intensity has been changed in comparison with that in alcohol thus becoming Br > I > Cl. The disappearance of the bands in the 193—200 mμ range has been also noticed. In acetonitrile, their shift is likely to happen towards greater λ, covering the bands in the 222—225 mμ range. This could also explain the change in the bands intensity in the 222—225 mμ range.

All (N-cetyl-2,4-lutidinium) $[HgX_2Y]$ compounds, in ethanol, (figs 2a, 2b) show three absorption bands, $\lambda_1 = 262$ mμ, $\lambda_2 = 218$—223 mμ and $\lambda_3 =$ = 198 mμ, the first and the last absorption bands are somewhat differing, in slope and intensity, from the respective absorptions characteristic of the N-cetyl-2,4-lutidinium halogens. Such absorption have to be assigned to the cation. The forming of compounds $R[HgX_2Y]$ modifies only the λ_2 band, in the 218—225 mμ range, which induces us to assign it to the complex anion $[HgX_2Y]^-$.

Indeed, for each mixed anion $[HgX_2Y]^-$, the band in this range has another shape and intensity. For compounds having the anion $[HgI_2X]^-$ a third at maximum 304 mμ is also outlined.

In acetonitrile (figs 3a, 3b) all compounds $R[HgX_2Y]$ show absorption curves clearly different, as regards shape and intensity, from these in ethanolic solutions.

This behaviour pleads for an interaction with the solvent that could be interpreted from various standpoints. The spectrum of the $R[HgCl_2Y]$ compound for which $\lambda_1 = 248$ mμ as against 262 mμ in ethanolic solution is greatly modified. For the other $R[HgX_2Y]$ compounds the hypsochrome

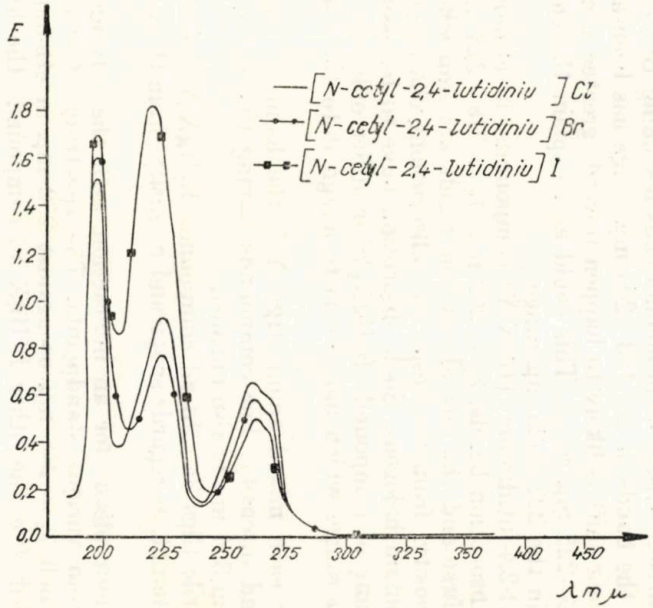


Fig. 1 a UV absorption spectrum of N-cetyl-2,4-lutidinium halides in ethanol.

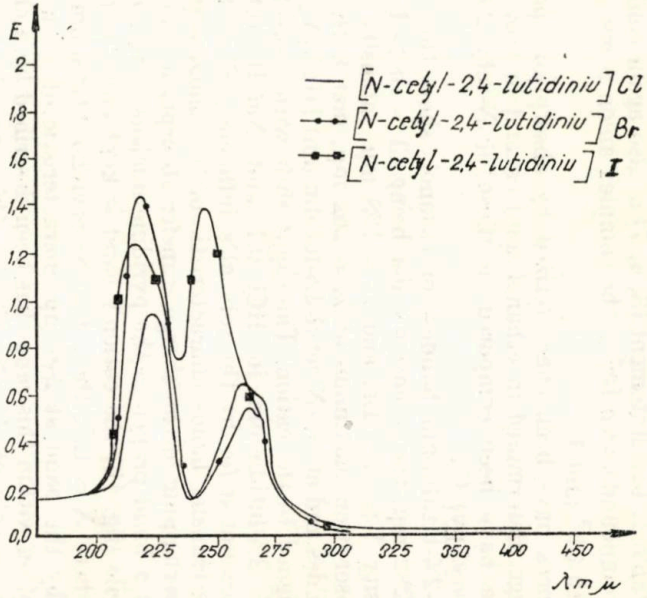


Fig. 1b UV absorption spectrum of N-cetyl-2,4-lutidinium halides in acetonitrile.

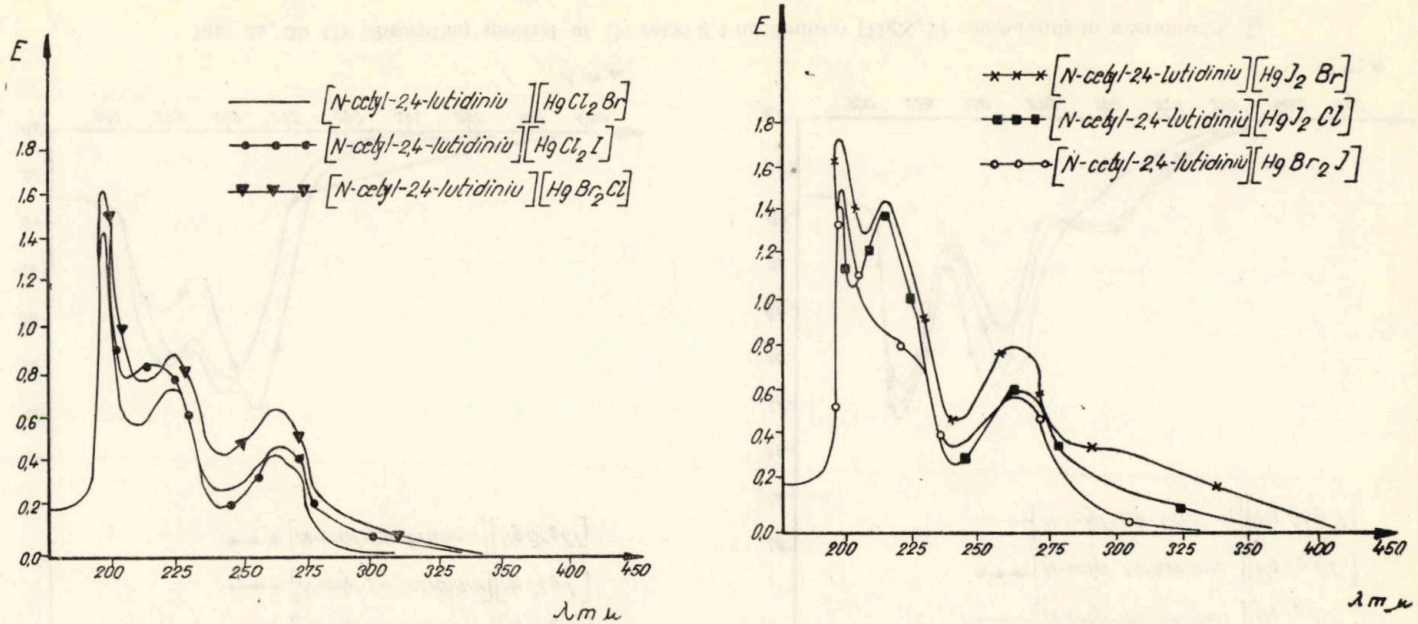
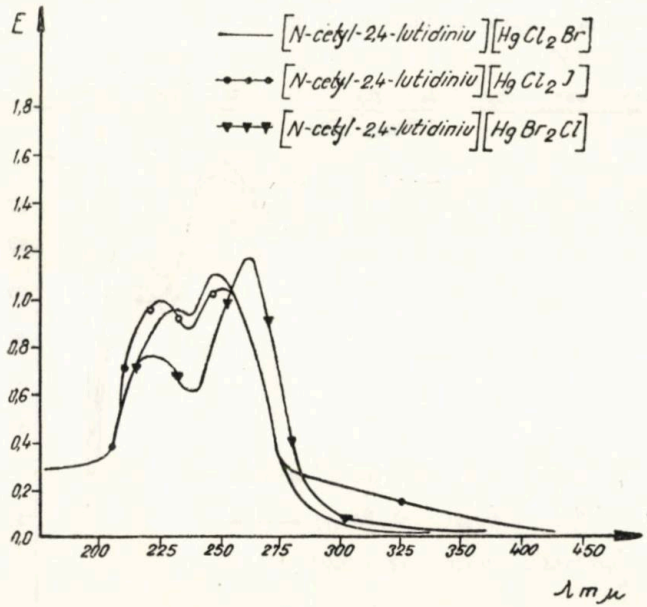


Fig. 2a, 2b UV absorption spectrum of (N-cetyl-2,4-lutidinium) [HgX_2Y] compounds in ethanol.



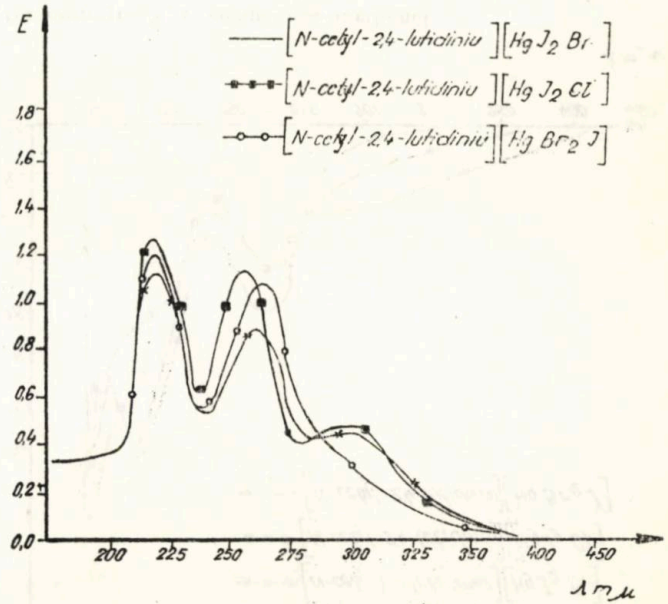


Fig. 3a, 3b UV absorption spectral of (N-cetyl-2,4-lutidinium) $[HgX_2Y]$ compounds in acetonitelri.

shift is slighter, while for $R[HgI_2Br]$ does not practically occur. The same shift was found for analogous cetyl-α(β, γ)-picolinium compounds [4, 5] and it has been assigned to the possible entering of on solvent molecule in the coordination sphere. The assignment is consistentwith Griffiths's remarks [15], who considers that the differences in the HgI_2 spetrum in various solvents (for water 210, 265 mμ) and vapour state (224, 265 mμ) could be caused by the coordination of two solvent molecules to the central metallic ion in order to yield a tetrahedral coordination. This interpretation would be substantiated also by the fact that for $R[HgI_2Br]$ no shift is practically noticed, most likely due to some steric hindrances on the entering of a solvent molecule.

On the other hand the increase in the intensity of absorption bands assigned to the cation ($\lambda_1 = 262$ mμ) in comparison with the intensities of the corresponding bands in ethanol, would also suggest another explanation.

Thus, the bands proper to the complex anion $[HgX_2Y]^-$ would shift, in acetonitrile, from 225 mμ to greater λ due to a charge transfer interaction to the solvent, $[HgX_2Y]^- \rightarrow N{\equiv}CCH_3$ [14] and would cover the absorption band proper to the cation. The charge transfer to the solvent would account for the broad aspect of the bands and at the same time for the decrease in the absorption intensity in the range of small λ that would stop being coverage bands.

For the $R\ [HgI_2Y]$ compounds in acetonitririle a third band appears at $\lambda \approx 300$ mμ, proper to $[HgI_3]^-$ and $[HgI_4]^{2-}$ ions, which could plead for a dissociation of the form

$$2R\ [HgI_2Br] \rightarrow R_2\ [HgI_3Br] + HgIBr$$

or

$$2R\ [HgI_2Br] \rightarrow R_2\ [HgI_4] + HgBr_2$$

The absorption spectra of the (N-cetyl-py) $[HgX_2Y]$ compounds (figs 4a, 4b and 5a, 5b) follow the same shift and could be similarly interpreted. The differences in the position of absorption maxima and in their intensities with respect to those of analogous (N-cetyl-2,4-lutidinium) $[HgX_2Y]$ compounds are explained by the influence of the cation i, e. of the existence of the two metillic groupings grafted to the pyridine nucleus.

EXPERIMENTAL

Mercury halides, HgX_2, p.a. Merck have been used. The N-cetyl-2,4-lutidinium halides have been synthetized analoguosly to those of N-cetyl-picolinium, according to literature [16].

The determination of mercury [17] has been carried out by the decomposition of compounds with iodine-potassium iodide in conc. H_2SO_4 and precipitation as $[Cu\ en_2]\ [HgI_4]$. The halogens have been determined gravimetrically, by the Bekk's method [18]. The results of analyses are listed in table 2.

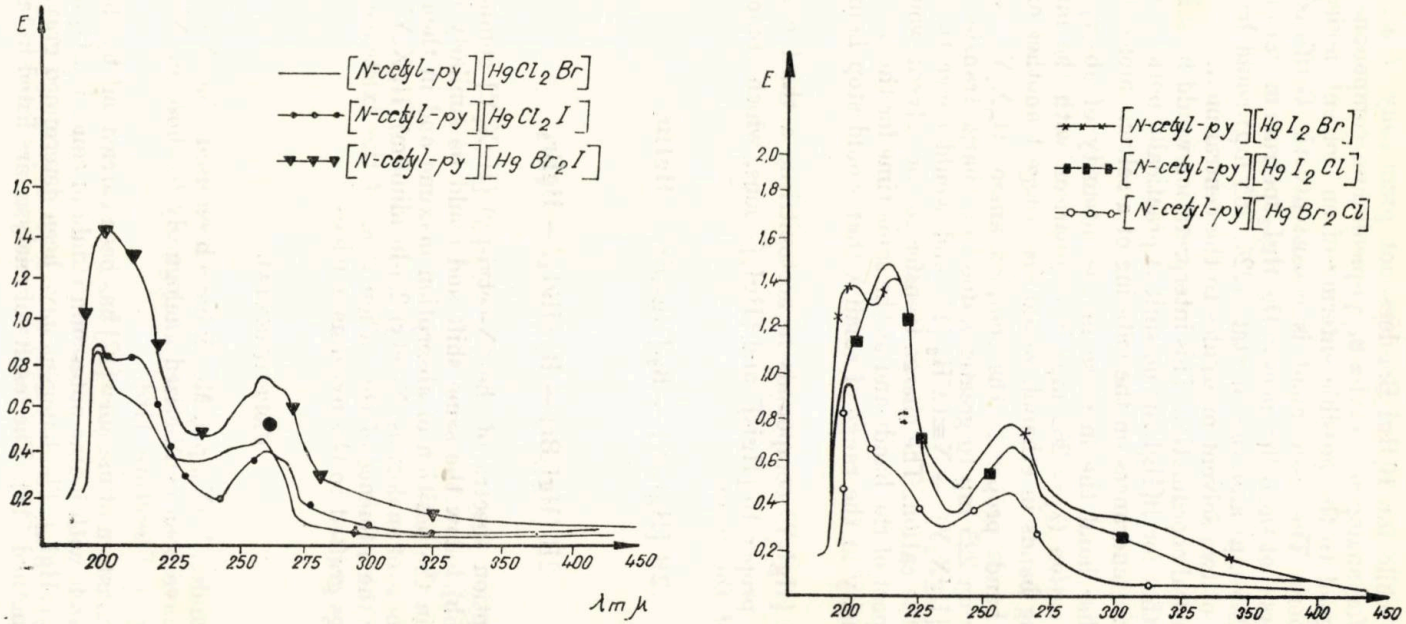


Fig. 4a, 4b UV absorption spectra. of (N-cetyl-pyridium) $[HgX_2Y]$ compounds in ethanol.

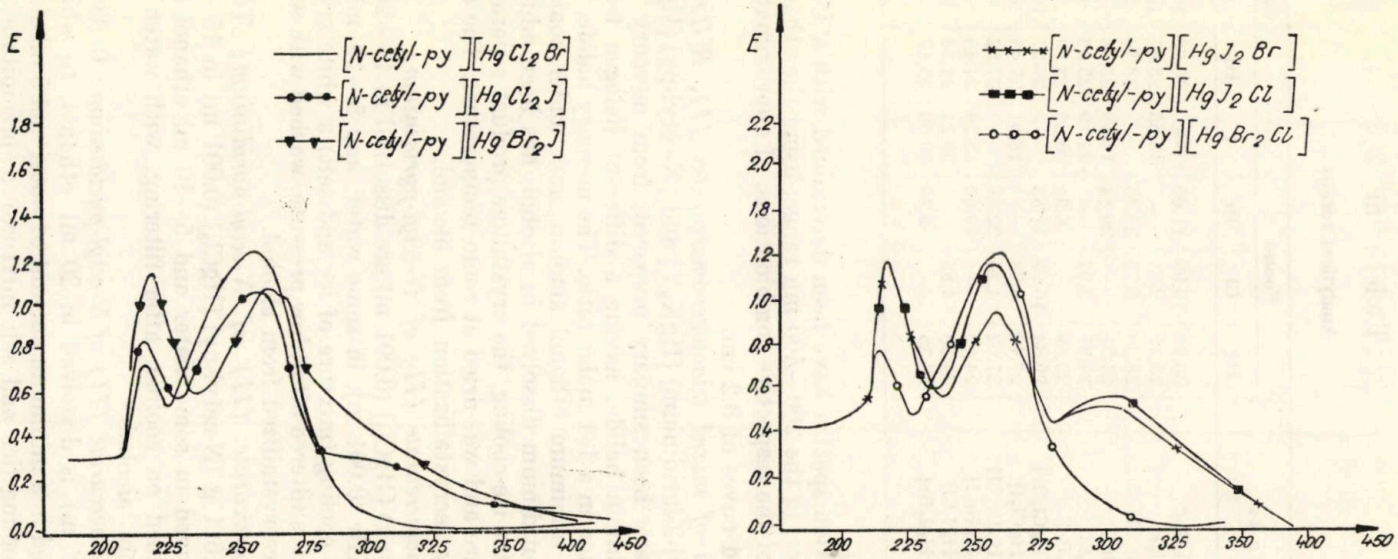


Fig. 5a, 5b UV absorption spe ctra of N-cetyl-pyridinium) $[HgX_2Y]$ compounds in acetonitrile

Table nr. 2

Analytical results

Compounds	Found %				Calculated %			
	Hg	Cl	Br	I	Hg	Cl	Br	I
(N-cetyl-py) [$HgCl_2Br$]	30.29	10.99	11.69	—	30.66	10.82	12.21	—
(N-cetyl-py) [$HgCl_2I$]	28.35	9.81	—	18.65	28.65	10.10	—	18.09
(N-cetyl-py) [$HgBr_2Cl$]	28.30	5.73	23.36	—	28.70	5.07	22.80	—
(N-cetyl-py) [$HgBr_2I$]	24.91	—	20.84	16.43	25.38	—	20.19	16.07
(N-cetyl-py) [HgI_2Cl]	24.97	3.97	—	32.10	25.30	4.47	—	31.86
(N-cetyl-py) [HgI_2Br]	23.59	—	8.91	30.69	23.96	—	9.55	30.31
(N-cetyl-2,4-lut.) [$HgCl_2Br$]	29.34	10.99	11.83	—	29.27	10.33	11.39	—
(N-cetyl-2,4-lut.) [$HgCl_2I$]	27.42	6.93	—	18.01	27.43	6.73	—	17.35
(N-cetyl-2,4-lut.) [$HgBr_2Cl$]	27.02	4.24	22.39	—	27.52	4.86	21.93	—
(N-cetyl-2,4-lut.) [$HgBr_2I$]	24.42	—	19.62	15.29	24.45	—	19.48	15.43
(N-cetyl-2,4-lut.) [HgI_2Cl]	24.30	4.68	—	30.24	24.38	4.30	—	30.84
(N-cetyl-2,4-lut.) [HgI_2Br]	23.25	—	8.89	30.00	23.13	—	9.20	29.26

The absorption spectra have been determined with a UNICAM SP 80 spectrophotometer, in the 200—400 mμ range, using the ethanolic and acetonitrile solutions of the respective combinations, of approximate concentration $2,5 \times 10^{-2}$ M and cuves of 0.2 cm.

Preparation of mixed trihalogenomercurates (I), $R[HgX_2Y]$.

All (N-cetyl-2-lutidinium) [HgX_2Y] and (N-cetyl-py) [HgX_2Cl] (X =Br, I) compounds have been similary prepared, from mercury halide (II) and N-cetyl-2,4-lutidinium halide, having a different halogen from that of the mercury salt, taken in a 1/1 molar ratio. The mercury halide, HgX_2, has been dissolved in the minimum ethanol amount, and, under continuous stirring, the N-cetyl-2,4-lutidinium dissolved in alcohol, has been added to the resulting solution. After ice-cooling, the crystalline product separated, by filtering off at low pressure and was dried at room temperature. The substances have been purified by recrystallization from alcohol.

Dichlorbromomercurate (II) of N-cetyl-pyridinium:
0.611 g (N-cetyl-py) [$HgCl_3$] (0.001 m) are dissolved in 15—20 ml ethanol to which 0.119 g KBr (0.001 m), in some water, and 5—10 ml ethanol, were-added. After the cooling (mixture of ice and salt) a white crystalline precipi tate appears, that is filtered off at low pressure, washed with water and alcohol (1 :1) and then recrystallized from alcohol.

Dichloroidomercurate (II) of N-cetyl-pyridinium: To the solution obtained from 0.611 g (N-cetyl-py) [$HgCl_3$] (0.001 m) in 15—20 ml ethanol, 0.166 g KI dissoved in some water and 5—10 ml ethanol are added. The precipitate obtained on cooling, after filtering, with water and alcohol, is recrystallized from alcohol.

Dibromoiodomercurate (II) of N-cetyl-pyridinium: 0. 334 g (N-cetyl-py) [$HgBr_2Cl$] (0.001 m) is dissolved in 20 ml ethanol, to which 0.083 g KI (0.001 m) dissolved in a minimum amount of water and 5 ml alcohol are added. Subsequent to cooling (ice and salt mixture) a precipitate appears, which

is filtered off, washed with water and alcohol and recrystallized from alcohol.

Diiodobromomercurate (II) *of N-cetyl-pyridinium.* To the solution obtained from 0.403 g (N-cetyl-py) [HgI_2Cl] (0.001 m) and 20 ml ethanol, 0.059 g KBr dissolved in a minimum amount of water, and 5 ml ethanol, are added. The precipitate obtained on cooling is filtered off, washed with water and alcohol and recrystallized from alcohol.

18-II-1972

Faculty of Chemistry chair of Inorganic Chemistry

REFERENCE

1. I. M. Siniţân, O. E. Zviaghinţev, ЖИХ *8*, 2329 (1963).
2. G. P. Mac Glinn, J. K. Smith, J. Chem. Phys. *35*, 105 (1961).
3. M. Czakis — Sulikovska, Roz. Chem. *40* (4) 521 (1966).
4. M. Stan, F. Zălaru, Anal. Univ. Buc., seria St. Nat., Chimie XIX, *2*, 55 (1970).
5. M. Stan, F. Zălaru, Anal. Univ. Buc., Seria St. Nat., Chimie, XX, *2* (1971).
6. M. Czakis-Sulikowska, Roz. Chem. *40* (11/12) 1821 (1966).
7. H. E. Podall, Anal. Chem. *29*, 1423 (1957).
8. R. J. L. Andon, J. D. Cox, E. F. G., Harington, Trans. Faraday Soc. *50*, 918 (1954).
9. S. Rabinowitch, Rev. Mod. Phys., *14*, 112 (1942).
10. L. E. Orgel and M. A. D. Phil, Quart Rev., *8*, 422 (1954).
11. F. F. Heyroth şi John R. Loofbourow, J. Amer. Chem. Soc., *56*, 1728 (1934).
12. M. Smith and M. C. R. Symons, Trans. Faraday, Soc., *54*, 338 (1958).
13. M. Smith and M.C.R. Symons, Trans. Faraday Soc., *54*, 346 (1958).
14. E. M. Kosower, J. Amer. Chem. Soc. *80*, 3253 (1958).
15. T. R. Griffiths and M.C.R. Symons, Trans. Faraday Soc., *56*, 1753 (1960).
16. E. Angelescu, A. Nicolescu and Em. Bărbulescu, Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R., *2*, 357 (1961).
17. D. Pirtea and I. Albescu, Stud. şi Cercet. Chim., Acad. R.P.R., *1*, 137 (1959).
18. J. Bekk, Chem. Ztg. *39*, 405 (1915).

ON THE REACTION OF DYEING BETWEEN Ga(III) AND PYRONINA G.

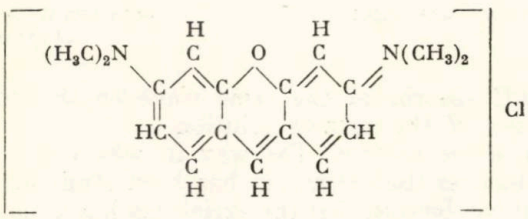
GR. POPA, C. PĂTROESCU, D. PETREA

In this work there are presented the experimental data obtained in the research of the reaction between the ion Ga (III) and the dye-stuff Pyronina G. The reaction of dyeing takes place in the medium of HCl 4.8 M and the product resulted stabilizes by extraction in organic solvents. The molar coefficient of extinction expressed in 1 mol^{-1}. cm^2 is situated among the values $2.8 \times 10^4 = 5.8 \times 10^4$ depending on the solvent used. The ions Fe^{3+}, Au^{3+} present an obvious interference. The ratio of combination Ga : PyG is 1 : 2.

From the specialized literature it con be establish that from the spectrophotometric determination of the ion Ga, the use of the basic organic dyestuffs is ending with good results: +4. The study of these reactions presents a particular interest because it can be eliminated the interference of many foreign ions, depending on the dye-stuff, the acidity of the medium of reaction and the solvent used.

In this work the spectrophotometric reaction of Gallium with Pyronina G is studied. The dye stuff produced by Karl Roth Concern is red and it dissolves in water with an obvious yellow fluorescence.

The formula of the dye-stuff is:



The experimental side

Reactives used:

— solution of Gallium nitrate prepared in HCl 1 M
— water solution of Pyronina G 10^- M
— chlorhydric acid in concentrated solution
— solvents: benzene, ether, cetones

USTENSILS AND APPARATA:

Pipettes, quotated ballons, funnel for separation, spectrophotometer VSU-2.

METHODS OF WORK

In funnels for separation solutions of gallium, dye-stuff and chlorhydric acid are pipetted. Distilled water is added so that the final volume of water should be 10 ml. The samples are vigorously shaken with 15 ml organic solvent during 1 minute. The witress samples are prepared the same way, with the difference that in place of Gallium, solution HCl 1 M is added. After the separation of the phases, the extinction of the extract is measured.

THE INTERPRETATION OF THE RESULTS

The wave — length. The chlorogallate of Pyronina G presents a maximum absorbtion of the light at 530 nm as it is seen in fig. 1.

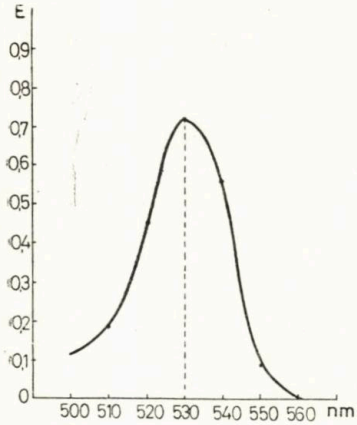


Fig. 1. The variation of the optic density with the wave-length

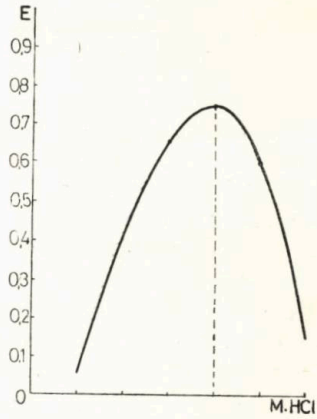


Fig. 2. The variation of the optic density with the acidity of the solution

The dye-stuff absorbs at the same wave-length and that is why we recommend the use of the witness solution.

The acidity of the solution. The way in which the chlorhydric acid's concentration influences the extinction has been studied.

In figure 2 it cav be seen that the extinction has a maximum value when the acidity of the solution is 4.5—5 M.

The concentration of the dye-stuff. In fig. 3 it is presented the dependence of the extinction upon the concentration of Pyronina G in the solution.

From the grafic it results that: the reaction takes place best if a concentration of 5×10^{-5} M at least is achieved in the solution to be analized.

The choice of the solvent. It has been experimented with benzene and blends formed of benzene and ether, benzene and cetones. The results are

presented in fig. 4 in which it can be seen that the most efficient solvent is that formed by benzene and acetone in the ratio 2 : 1.

The concentration of the metal: the diagrams of standardization are shown in fig. 4.

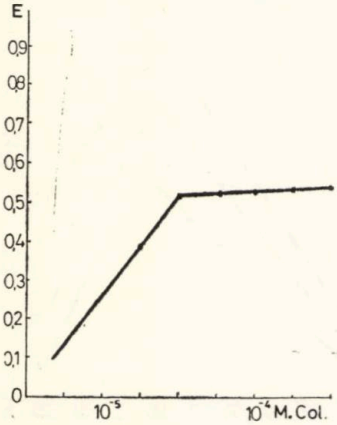


Fig. 3. The variation of the optic density with the concentration of the dye-stuff

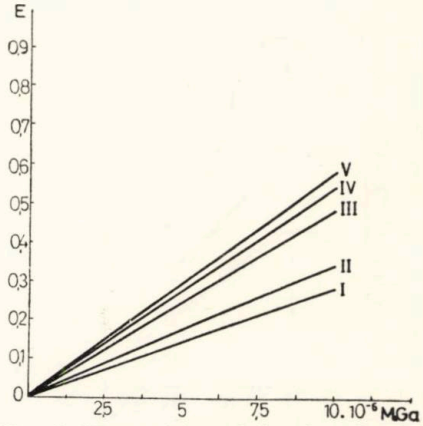


Fig. 4. The verfying of Lambert-Beer's law in solvents:
I — benezene; II — benzene + ether(2/1);
III — benezene + cyclohexanone (2/1);
IV — benezene + methyethylcetone (2/1);
benezene + isobuthylmethylcetone (2/1);
V — benezene + acetone (2/1);

From the diagrams it results that the Lambert-Beer law is satisfied. The molar coefficients of extinction expressed in 1-mol^{1-} cm^2, depending on the solvents used are : 28,00; 34,000; 49,000; 55,000; 59,000 corresponding to their number in the legend of fig. 4.

Interferences. The reaction between Ga and Pyronina G in the above mentioned conditions of work is not disturbed by the ions In^{3+}, Tl^{3+}, but the ions Fe^{3+} and Au^{3+} interfere. These assertious can be demonstrated by the data in the table 1.

Table nr. 1

The influence of some foreign trivalent ions

Ga^{3+} introduced g	Foreign ions added,					Ga^{3+} found
	In^{3+}	Tl^{3+}	Sb^{3+}	Au^{3+}	Fe^{3}	
	28,7	0	0	0	0	
	0	30.6	0	0	0	
6.97	0	0	121.76	0	0	
	0	0	0	197.0	0	18.7
	0	0	0	0	55.85	19.2

The ratio of combination. Respecting the conditions of the reaction 3 pairs of izomolar solution have been used and the diagrams in fig. 5 have been drown for the determination of the ratio of combination.

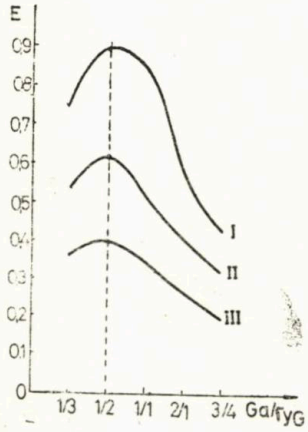


Fig. 5. The diagram for the determination of the combination:

I 10^{-4} M. Ga / 10^{-4} M. Py G;

II 9×10^{-5} M. Ga / 9×10^{-5} M. Py G;

III 8×10^{-5} M. Ga / 8×10^{-5} M. Py G.

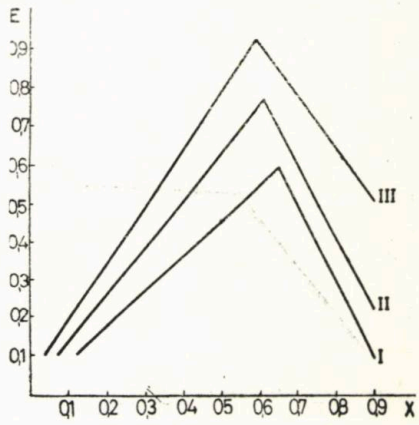


Fig. 6. The diagram for the determination of the constant of instability:

I 5×10^{-5} M. Ga / 1×10^{-4} M. Py G;

II 5×10^{-5} M. Ga / 2×10^{-4} M. Py G;

III 5×10^{-5} M. Ga / 4×10^{-4} M. Py G.

In fig. 5 it can be seen that the ratio of combination Ga/Py G = 1/2. Thus it can be supposed that the respective reaction takes place following the mechanism below:

$$Ga^{3+} + 4HCl = HGaCl_4 + 3H^+$$

$$HBaCl_4 + 2B^+Cl^- = B_2GaCl_5 + HCl$$

in which B^+ is the cation of the dye-stuff.

The constant of instability. Taking in account the optimum conditions in which the reaction takes place, it has been used 3 pairs of unizomolar solutions for the determination of the constant of instability. The experimental data are presented in fig. 6.

From these data the value of the constant of instability K has been calculated, as it can be also seen in the table 2.

Table nr. 2

The determination of the constant of instability K

Number	Molar concentration		p	X_{max}	K
	Ga^{3+}	Py G			
1	5×10^{-5}	10^{-4}	2	0.65	2.16×10^{-8}
2	5×10^{-5}	2×10^{-4}	4	0.61	3×10^{-8}
3	5×10^{-5}	4×10^{-4}	8	0.59	10.52×10^{-8}

Medium value $K_m = 5.22 \times 10^{-8}$

3-VI-1971

Department of Analytical Chemistry
Faculty of Chemistry
University of Bucharest

REFERENCES

1. Popa Gr., Moldoveanu S., *Analiza chimică cu reactivi organici* Bucureşti 1969.
2. Dimov A.M., Savostin A.P., *Analiticeskaia himia galia.* Izd. Nauka 1968.
3. Perrin D.D., *Organic complexing reagents.* Interscience Publishers 1964.
4. Tsumoto Matsue, Bull. Chem. Soc. Japan, *38*, 326, (1965).

COORDINATION COMPOUNDS WITH METAL-METAL BONDS

I. Coordination compounds with cobalt-tin bonds

MARIA BREZEANU and LUMINIȚA PATRON

There is characterized, by elementary chemical analysis, ir and electronic spectra, determinations of electrical conductivity, a series of coordination compounds with Co-Sn bonds corresponding to the general formula: $(enH)_2$ $[Co(SnCl_3)_nCl_{n-4}]$ (where n = 1, 2, 3, 4). All these complex compounds exist as three modifications varied colours: pink, blue and green. On the basis of electronic spectra, we assigned an octahedral configuration to the pink modification, while a tetrahedral one was assigned to the blue and green modification.

The obtaining and characterization of some polynuclear complex compounds with direct metal-metal bonds has lately aroused a great interest.

This results, on the one hand, from their novelty and the structural problems they pose and on the other hand from the fact that some systems of this kind proved to be efficient hydrogenation catalysts.

Among such compounds, there are also those with a tin transitional metal bond.

In recent years the literature pointed to the obtaining of a relatively small number of coordination compounds of the platinum metals containing as anionic ligand, the grouping SnX_3^-. Among these, we can mention the following:

cis- and trans-$[PtCl_2(SnCl_3)_2]^{2-}$ [1], $[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$ [2], $[Pt(SnBr_3]_5)^{3-}$ [3], $[HPt(SnCl_3)_4]^{3-}$ [4], $[HPt(SnCl_3)_2][P(C_2H_5)_3]_2$ [4], $[Pt_3Sn_8Cl_{20}]^{4-}$ [5], $[Pd_2Cl_2(SnCl_3)_4]^{4-}$ [6], $[Ir_2Cl_3(SnCl_3)_4]^{4-}$ [1], $[Rh(SnCl_3)_4]^{3-}$ [7], $[RhX_2(SnX_3)_2]^{4-}$ (X = Cl, Br) [3], $[RhClCO(SnCl_3)_2]^{2-}$ [8], $[RuCl_2(SnCl_3)_2]^{2-}$ [8].

Besides these some complexes of other tranzitional metals may be also noticed:

$[M(SnCl_3)]$ $[P(C_6H_5])_3]$ (M = Cu, Ag, Au) [6], $[dipy(CO_3)$ $MCl(SnCl_3)]$ (M= Mo, W) [10], $[\pi-C_5H_5(CO)_3M(SnCl_3)]$ (M=Mo, W) [10], cis and trans) $[(CO)_4$ $Fe(SnCl_3)_2]$ [11], $[\pi-C_5H_5(CO)_2Co(SnCl_3)]$ [12], $[(CO)_4Co(SnCl_3)]$ [12], $[\pi-C_5H_5(CO)Co(CSnCl_3)]$ [13].

The general behaviour of these complexes led to the conclusion that the $SnCl_3^-$ ion may be characterized as a weak σ-donor, strong π-acceptor ligand, with great trans-action similar, from this stand point, to the CN^- ion.

As known, the elements of the VIII-th group of the periodical system, make up the greatest variety of complex compounds having the property to activate the H_2 molecula in solution. These are also the complex compounds with the highest catalytical activity. Among them we also find complexes which are forming in the $PtCl_2-SnCl_2$ system, known as highly efficient hydrogeneation catalysts, as also a series of complex compounds of iron, cobalt and nickel. Since we aimed at systematically studying the system MCl_2-SnCl_2, where M = iron, cobalt, nickel.

As a first stage, we dealt with the chemical and structural characterization of complex compounds which are building up within such systems.

The knowledge of structural peculiarities of such compounds greatly enables to predict and understand their chemical behaviour, in general, and their catalytical properties, in particular.

On a second stage, we were concerned on the one hand with the investigation of the catalytical properties of the complex compounds obtained, and on the other hand, with their use with a view to obtaining some mixed oxides. The use, as raw material, of some complex compounds with well-defined composition is of special advantage and it allows to obtain mixed oxides also with well-defined composition.

In the $CoCl_2-SnCl_2$-en system, first studied, we succeeded in characterizing a series of complex compounds corresponding to the general formula:

$$(enH)_2\,[Co(SnCl_3)_n\,Cl_{n-4}],\ \text{where } n = 1, 2, 3, 4$$

as well as the compounds:

$$[Co(SnClOH)Cl_2\ en]_2 \text{ and } [Co(SnClOH)\ Cl(OH)en]_2$$

These compounds (Tabel 1) have been characterized by elementary chemical analysis, electronic and ir spectra, and electrical conductivity.

RESULTS AND DISCUSSIONS

We have carried out the synthesis of these compounds in various conditions, in terms of $CoCl_2-SnCl_2$ ratio, amount of HCl and pH of the solution, in order to establish the factors on which the nature of species which are forming in the $CoCl_2-SnCl_2$ system under investigations depends.

Thus, from a HCl solution of about 5M, at $CoCl_2 : SnCl_2$ ratios ranging from 1 : 1 to 1 : 10, we succeeded in isolating the following complexes:

$$(enH)_2\,[Co(SnCl_3)_n\,Cl_{4-n}]\ (n = 1, 2, 3, 4)$$

All these complexes exist as three modifications of varied colours i.e.: pink, blue and green, corresponding to the same formula. On the basis of electronic spectra we assigned an octahedral configuration to the pink modifications, while a tetrahedral one was assigned to the blue and green modifications.

For each of these complexes, the pink modification represents the only species stable in solution. In the solide state, although all three modifications may exist in most cases, the pink modification stands for the less stable species.

These modifications may be converted into one another. For each of the above compounds, this conversion occurs in the order: pink → blue → green, it is irreversible and it is not accompanied by any weight variation.

The more or less easy conversion from the pink into the blue modification proceeeds in terms of the composition of the compound, the nature of the solvent and the general experimental conditions of obtaining.

Thus, for compounds, where n = 1, 2, 3, the conversion pink → blue occurs rather easly in a time interval of one to three hrs. For the combination $(enH)_2$ $[Co(SnCl_3)_4]$ several forms of the pink modification, which differ by their easy conversion into blue modification, have been characterized.

One of these, i.e. that immediately separated from alcoholic, acetonic or aqueous solutions is quickly changed into solid state in the blue modification.

If the separation of the pink modification from aqueous or acetonic solution does not occur at once but after certain time (varying from about 30 min. for the aqueous solution, to about 15 hrs for the acetonic solution) a second modification is obtained. Under usual conditions this modification keeps unchanged for a practically unlimited time interval. By heating to 105°C, the compound becomes blue, recovering its pink shade at room temparature.

A last modification separated from alcoholic solution, after about 5 hrs, keeps unchanged under normal conditions. By heating to 105°C this is converted into the blue modification and remains as such.

For each of the modifications under investigation, the conversion from blue to green occurs by heating to about 230°C.

The labile structure noticed in solid state and illustrated by the pink → blue (octahedral → tetrahedral) change, points to the presence, in the octahedral modification, of two ligands more slightly bound. Most likely these are the axial ligands in a tetragonally distorted octahedral configuration.

Another series of experiments aimed at establishing the nature of the species forming in this system at less acid pH's. As values of this parameter we have chosen 4 and 8 (the latter representing the maximum value which may be achieved by eatylendiaminum (en).

The compound separated at pH = 4, in systems for which the ratio $CoCl_2$: $SnCl_2$ is 1 : 4 i.e. $(enH)_2$, $[Co(SnCl_3)_3Cl]$ has the same composition to that separated at the 1 : 3 ratio in strongly acid medium.

The compound separated at pH = 8 has the same composition irrespective of the $CoCl_2$: $SnCl_2$ ratio i. e. $[Co(SnClOH)Cl_2\ en]_2$ when, initially a HCl solution 5M has been used and $[Co(SnClOH)Cl(OH)en]_2$ when no acid solution has been used.

Examining the synthesis conditions related to the nature of the isolated species, we conclude that Sn(II) may exist as $SnCl_3^-$ ion only in concentrated HCl solution, in the absence of HCl, or at alkaline pH's, its concentration decreases and other species represent the existence form of the Sn(II) ion.

In order to obtain additional information on the structural lability of these compounds, we have followed up the changes some of them have underwent in a series of solvents.

Thus in solvents which practically do not coordinate such as toluene, benzene, carbon tetrachloride, the pink modification $[Co(SnCl_3)_4\ (enH)_2]$ is found again after the evaporation of the solvent. In dioxane, the pink and blue modifications of the combination $(enH)_2\ [Co(SnCl_3)_4]$ are converted into a light-blue modification, with the composition $[Co(SnCl_3)_4]\ (enH)_2.(dioxane)_2$, with tetrahedral structure. The fact that dioxane does not function as ligand is likely accounted for by the filling up at the central metallic ion.

Table nr. 1

Compound	Colour	Behaviour by heating	Probable structure
I a. $[Co(SnCl_3)_4\ (enH)_2]$	pink	No change	octahedral
b. $[Co(SnCl_3)_4\ (enH)_2]$	pink	It becomes immediately blue	octahedral
c. $[Co(SnCl_3)_4\ (enH)_2]$	pink	It become blue to 105°C	octahedral
II. $(enH)_2\ [Co(SnCl_3)_4]$	blue	It becomes green to 230°C	tetrahedral
III. $(enH)_2\ [Co(SnCl)_3)_4]$	green	—	tetrahedral
IV. $[Co(SnCl_3)_3Cl(enH)_2]$	pink	It becomes blue	octahedral
V. $(enH)_2\ [Co(SnCl_3)_3Cl]$	blue	It becomes green to 230°C	tetrahedral
VI. $(enH)_2\ [Co(SnCl_3)_3Cl]$	green	—	tetrahedral
VII. $[Co(SnCl_3)_2\ Cl_2(enH)_2]$	pink	It becomes blue	octahedral
VIII. $(enH_2\ [Co(SnCl_3)_2Cl_2]$	blue	It becomes green to 230°C	tetrahedral
IX. $(enH)_2\ [Co(SnCl_3)_2\ Cl_2]$	green	—	tetrahedral
X. $[Co(SnCl_3)Cl_3(enH)_2]$	pink	It becomes blue	octahedral
XI. $(enH)_2\ [Co(SnCl_3)Cl_3]$	blue	It becomes green to 230°C	tetrahedral
XII. $(enH)_2\ [Co(SnCl_3)Cl_3]$	green	—	tetrahedral
XIII. $[Co(SnClOH)Cl_2en]_2$	orange-pink	—	octahedral
XIV. $[Co(SnClOH)\ Cl(OH)en]_2$	brown-orange	—	octahedral
XV. $(enH)_2\ [Co(SnCl_3)_4]\cdot 2$ dioxane	blue	—	tetrahedral

The green compound with the same composition does not undergo any change in dioxane and is found as such after the evaporation of the solvent. This behaviour may be explained by assuming a more compact crystalline lattice for the green modification which does not enable the penetration of dioxane. An X-ray study could possibly bring an argument along this line.

Electronic spectra

For a d^7 system, as the Co^{2+} ion is, the electronic spectrum for various configurations, seems to be sufficiently characteristic, to enable the assignement of the configuration to a complex compound. To this order, we may use both the position of the absorption sites in the visible range and especially the intensity of these bands. In an octahedral complex the intensity is always small, the molar extinction coefficient does not exceed 50, whereas in a tetrahedral complex the molar extinction coefficient may reach up to 1000.

On this ground, we attempted the assignement of the configuration of the complex compounds under investigation.

The examination of the electronic spectra of the pink compounds, $[Co(SnCl_3)_nCl_{4-n}\ (enH)_2]$ enables to conclude that their most probable structure is the octahedral one. To ilustrate, we represented in Fig. 1 the absorption spectra for two of the three pink modifications of the $[Co(SnCl_3)_4\ (enH)_2]$. As noticed, they are most similar as regards both the position of the bands and

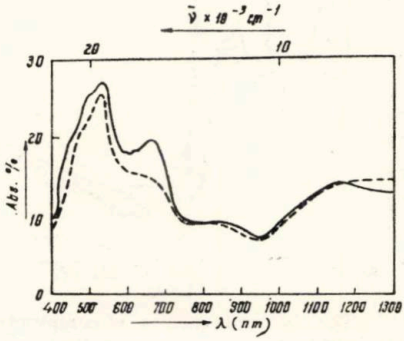


Fig. 1: The electronic spectra of compounds: $[Co(SnCl_3)_4\ (enH)_2]$ synt. in alcohol (—) and $[Co(SnCl_3)_4\ (enH)_2]$ synt. in H_2O(— — —)

their intensity. The only difference lies in the fact that in the spectrum of the modification obtained in alcoholic medium a rudiment of a band appears in the 650 nm domain. This might be assigned to the impurity of an tetrahedral d^7 species.

This may be accounted for by the much greater trend of this modification to undergo the pink → blue conversion as compared to the modification obtai-

ned in aqueous medium. The band appearing in the domain of greater wavelengths (about 1150 mn) is assigned to the $^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ transition while that at 530 nm, to the $^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ transition.

The examination of the electronic spectra of the blue and green complex compounds from the series $(enH)_2$ $[Co(SnCl_3)_nCl_{4-n}]$ leads to the assignment of a tetrahedral configuration to all these compounds. Fig. 2 shows the spectra of some of these modifications. (For the sake of comparison we have also pointed out the spectrum of the compound (enH_2) $[CoCl_4]$ which contain the same cation in the ionization sphere).

The very intense band appearing in the spectra of these compounds, at about 650 nm, is assigned to the $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ transition [14]. Its fine structure is assigned to the spin-orbit coupling that brings about the splitting of the $^4T_1(P)$ term and induces the transitions to the neighbouring doublet states

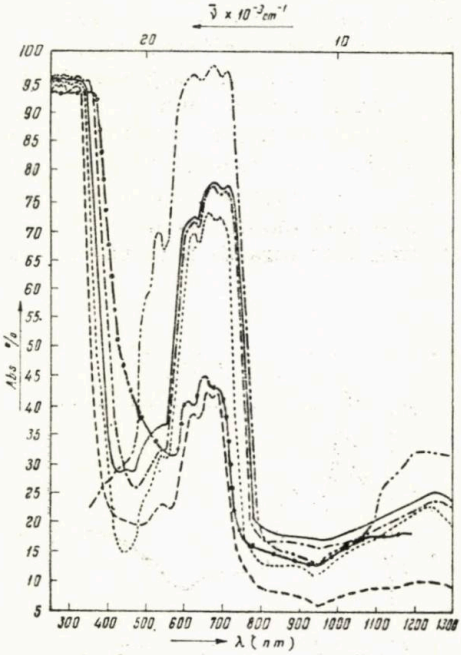


Fig. 2: The electronic spectra of compunds: $(enH)_2$ $[CoCl_4]$ (— ·· — ··), $(enH)_2$ $[Co(SnCl_3)Cl_3]$(—), $(enH)_2$ $[Co(SnCl_3)_2Cl_2]$ (— · — · —), $(enH)_2$ $[Co(SnCl_3)_3Cl]$ (...), $(enH)_2[Co(SnCl_3)_4]$ — blue (—o—o—), $(enH)_2$ $[Co(SnCl_3)_4]$ — green (— — —)

to acquire a certain intensity. The spectra of these compounds appear very similar, a fact which points to the same tetrahedral structure as the most likely one for all of them.

Nevertheless, among the spectra of these compounds we find also some differences both as regards the position of the main band and especially its relative intensity.

As seen in Fig. 2, with the increase in the number of $SnCl_3^-$ ligands this band is slightly and progressively shifting towards smaller wavelengths (greater $\tilde{\nu}$). This points to a slight growth of the crystalline field in this order.

Furthermore, with the increase in the number of $SnCl_3^-$ ligands we notice a decrease in the intensity of the band $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$. This difference may be explained if we consider Yamada and Tsuchida hyperchromic series [15], where Cl^- occupies one of the first sites.

The spectra of the two compounds (Fig. 3) obtained at pH =8, may be satisfactorily interpreted in terms of an octahedral structure. The examination of these spectra points to a shift of the band assigned to the $^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ transition, toward smaller wavelengths (greater $\tilde{\nu}$). This shows a stronger crystalline field than in compounds of the form $[Co(SnCl_3)_nCl_{4-n}\ (enH)_2]$ with octahedral structure. By correlating the above, with th minimum formula, chemically established for such compounds, the necessity appears to formulate them as dimers.

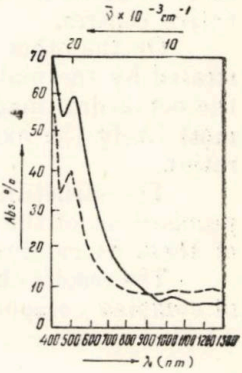


Fig. 3: The electronic spectra of compounds: $[Co(SnClOH)ClOHen]$ (———) and $[Co(SnClOH)Cl_2en]_2$ (— — —)

ir Spectra

According to date existing in the literature [16], we assigned the band appearing at about 320 cm^{-1} to the σ-bonded $SnCl_3^-$ ligand.

Molecular conductivities

In order to bring additional arguments to support over formulation we have also carried out studies of molecular conductivities. The nature of the electrolyte has been assigned on the basis of data existing in the literature [17]

Table nr. 2

Compound	Colour	Solvent DMF	Nature of the electrolyte
$[Co(SnCl_3)_4\ (enH)_2]$	pink-blue	198	2:1
$(enH)_2\ [Co(SnCl_3)_4]$	blue	184.6	2:1
$(enH)_2\ [Co(SnCl_3)_4]$	green	187.6	2:1
$[Co(SnClOH)\ Cl_2en]_2$	orange-pink	12.48	unelectrolyte
$[Co(SnClOH)\ Cl(OH)en]_2$	brown-orange	15.18	unelectrolyte

Sol. 10^{-3} M, in cm^2/Ω mol

Table 2 lists the results obtained by using DMF as solvent which are in agreement with our formulations.

By studying the synthesis of these compounds as well as their general behaviour, we found some conclusions which are worth mentioning.

Thus, the stability of the pink modification, points to the fact that in these conditions the ions $[Co(SnCl_3)_nCl_{4-n}]^{2-}$ behave as strongly solvated, active centres.

On the other band, the structural lability noticed in solid state and ilustrated by the pink → blue (Oh → Td) conversion, points to the presence, in the octahedral modification, of two ligands, more weakly bonded. These are most likely the axial ligands in a tetragonally-distorted octahedral configuration.

The structural lability of these compounds as well as the electronic peculiarities of the $SnCl_3^-$ ligand enable us to hope in the possible use of one of them as catalysts.

The results obtained, enable us, to believe in the existence of a chemistry of complex compounds with metal-metal bond.

EXPERIMENTAL

I. *Synthesis of Compounds*

1 a. $[Co(SnCl_3)_4\ (enH)_2]$ — pink

0.8 g $CoCl_2\,6H_2O$ are dissolved in 4 ml water, 3 ml concentrated HCl and 4.5 g solid $SnCl_2\ 2H_2O$ are added. To this solution we add then dropwise and under continuous stirring 0.2 ml en. A pink compound separates, which is filtered off (after 30 min.).

The compound is very stable in air, and does not change its colour in time.

Calculated :	Co%	5.45	Sn%	43.91	Cl%	39.35	N%	5.18
Found :		5.68		43.71		39.61		5.45

b. If the synthesis of compounds (a) is carried out in alcohol or acetone (the other conditions unchanged), a pink substance separates, that on immediate filtering is easily converted into a blue modification.

If filtering occurs after several hours (about 5) hrs, the pink compound remains as such for a long time.

Calculated :	Co%	5.45	Sn%	43.91	Cl%	39.35	N%	5.18
Found :		5.20		44.08		39.42		5.19

2. $(enH_2)\ [Co(SnCl_3)_4]$ —blue

The pink modification $[Co(SnCl_3)_4\ (enH)_2]$ obtained from alcoholic (or acetonic) solution, heated to 105°C becomes blue.

The change in colour is not accompanied by any change in weight.

Calculated :	Co%	5.45	Sn%	43.91	Cl%	39.35	N%	5.18
Found :		5.29		43.76		39.45		4.98

3. $(enH)_2\,[Co(SnCl_3)_4]$ — green

By heating the pink modification $[Co(SnCl_3)_4\ (enH)_2]$ to about 225°C, we get a green compound. The change in colour does not bring about any change in weight.

4. $[Co(SnCl_3)_3Cl(enH)_2]$ — pink

0.8 g $CoCl_2\ 6H_2O$ are dissolved in 4 ml H_2O and are added 3 ml conc. HCl and 2,5 g solid $SnCl_2\ 2H_2O$. To this solution we also add, dropwise and under continuous stirring, about 0.2 ml en.

A pink crystalline compound separates, which is stable for about 3 hrs.

Calculated:	Co%	6.60	Sn%	39.91	Cl%	39.82	N%	6.40
Found:		6.25		39.60		39.70		6.64

5. $(enH)_2\ [Co(SnCl_3)_3Cl]$ — blue

The pink modification $[Co(SnCl_3)_3\ Cl(enH)_2]$ heated to 105°C becomes blue. The change in colour does not bring about any variation in the weight.

6. $(enH)_2\,[Co(SnCl_3)_3Cl]$ — green

By heating the pink modification $[Co(SnCl_3)_3Cl\ (enH)_2]$ to about 225°C, we get a green compound. No variation in the weight has been noticed.

7. $[Co(SnCl_3)_2Cl_2\ \ (enH)_2]$ — pink

0.8 g $CoCl_2\ 6H_2O$ are dissolved in 4 ml H_2O and 3 ml conc. HCl and 1.7 g solid $SnCl_2\ 2H_2O$ are added. To this solution we add dropwise and under continuous stirring, about 0.2. ml en. A pink crystalline compound separates, which is stable for 2hrs.

Calculated:	Co%	8.38	Sn%	33.80	Cl%	40.42	N%	7.97
Found:		8.12		34.12		40.22		8.22

8. $(enH)_2[Co(SnCl_3)_2Cl_2]$ — blue

The pink $[Co(SnCl_3)_2Cl(enH)_2]$ modification heated to 105°C becomes. blue. No variation in weight has been noticed.

9. $(enH)_2\,[Co(SnCl_3)_2Cl_2]$ — green

Heating to 225°C of the pink modification $[Co(SnCl_3)_2Cl_2(enH)_2]$ leads to the obtaining of a green compound. This change is not accompanied by any variation in the weight.

10. $[Co(SnCl_3)Cl_3(enH)_2]$ — pink

0.8 g $CoCl_2\ 6H_2O$ are dissolved in 4 ml H_2O and 3 ml conc. HCl as well as 0.85 g solid $SnCl_2\ 2H_2O$ are added. Dropwise and under continuous stirring we add 0.2 ml en.

A crystalline pink compound separates which is stable for about 1 hr.

Calculated:	Co%	11.48	Sn%	23.15	Cl%	41.55	N%	10.90
Found:		11.15		23.26		41.30		10.90

11. $(enH)_2[Co(SnCl_3)Cl_3]$ — blue

The pink compound $[Co(SnCl_3)Cl_3(enH)_2]$ heated to 105°C becomes blue. No variation in weight has been noticed.

12. $(enH)_2$ $[Co(SnCl_3)Cl_3]$ — green

Heating to 225° of the pink $[Co(SnCl_3)Cl_3(enH)_2]$ modification leads to a green compound. No variation in weight has been found.

13. $(enH)_2[Co(SnCl)_3Cl]$

0.8 g $CoCl_2$ $6H_2O$ are dissolved in 4 ml H_2O and 3 ml conc. HCl as well as 4.5 g solid $SnCl_2$ $2H_2O$ are added. Under dropwise and continuously stirring addition of en in excess, up to pH = 4 an initially pink compound separates, which easily converted into a blue modification.

The chemical composition is analogous to the compound obtained in the synthesis No. 5.

14. $[Co(SnClOH)Cl_2en]_2$

a) 0.8 g $CoCl_2$ $6H_2O$ are dissolved in 4 ml H_2O and 3 ml conc. HCl and 4.5 solid $SnCl_2$ $2H_2O$ are added. To this, we add en dropwise and under continuous stirring, up to pH = 8 (maximum pH reached with en). An orange-pink compound separates which is filtered off and washed with alcohol.

Calculated:	Co%	16.31	Sn%	32.87	Cl%	29.49	N%	7.75
Found:		16.20		32.96		29.58		7.87

b) If we repeat the synthesis, varying the ratio $CoCl_2$: $SnCl_2$ from 1 :4 to 1 : 1 and keeping unchanged all the other conditions we obtain a pink-orange compound of the same composition.

15. $[Co(SnClOH)Cl(OH)en]_2$

a) 0.8 g $CoCl_2$ $6H_2O$ are dissolved in 4 ml H_2O and 4.5 g solid $SnCl_2$ $SnCl_2$ $2H_2O$ are added. To this solution we also add en, dropwise and under continuous stirring, in excess, up to pH = 8. A brown-orange compound is obtained which is filtered off and washedwith alcohol.

Calculated:	Co%	17.19	Sn%	34.64	Cl%	20.72	N%	8.46
Found:		17.46		34.68		20.80		8.20

b) If we repeat the synthesis, varying the ratio $CoCl_2$: $SnCl_2$ from 1 :4 to 1 : 1 and keeping unchanged all the other conditions, we obtain a pink-orange compound of the same composition.

16. $(enH)_2$ $[Co(SnCl_3)_4]$, · 2 dioxane — blue

The pink and the blue modification $[Co(SnCl_3)_4$ $(enH)_2]$ freshly prepared and left for 2 days in dioxane becomes blue.

Calculated:	Co%	4.69	Sn%	37.69	Cl%	33.88	N%	4.45
Found:		4.50		37.40		33.78		4.93

II. *Electronic spectra*

The electronic spectra were recorded at the room temperature using a spectrophotometer VSU_1, and as reference the magnesium oxide.

III. *ir Spectra*

The ir spectra have been recorded by using cesium iodide disk technique and a spectrophotometer UR 20.

IV. *Molecular conductivities*

The molecular conductivities have been recorded by using a Conductometer II (Czechoslovakia) with a unit cell with k = 0.52.

28-III-1972

Department of Inorganic Chemistry

REFERENCES

1. A. G. Davies, G. Wilkinson, J. F. Young, J. Am. Chem. Soc. *85*, 1693 (1963).
2. R. D. Cramer, E. L. Jenner, R. V. Lindsey, U. G. Stolberg, J. A. Chem. Soc. 85, 1691 (1963)
3. D. M. Adams, P. J. Chandler, Chem. Ind. (London (1965), 269
4. R. D. Cramer, R. V.Lindsey, C. T. Prewitt, U. G. Stolberg, J. Am. Chem. Soc. *87*, 658 (1965)
5. R. V. Lindsey, G. W. Parshall, U. G. Stolberb, Inorg. Chem. *5*, 109 (1966).
6. M. A. Khattan, R. J. Magee, Chem. Commun (1965), 400
7. V. I. Goldanskii, At. Energy. Rev *1*, 4 (1963)
8. J. F. Young, R. D. Gillard, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (1964), 5176
9. I. Dilts, Inorg. Chem. *5*, 2079 (1966)
10. A. J. Kummer, Inorg. Chem. *7*, 310 (1968)
11. G. Gorsich, J. Am. Chem. Soc. *84*, 2486 (1965)
12. A. J. Kummer, Inorg. Chem. *7*, 523 (1968)
13. G. Gorsich, Inorg. Chem. *8*, 763 (1969)
14. Y. Tanabe, S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan G (1954), 457
15. C. E. Schäffer, J. Glerup, Proc. 9 Int. Conf. Coord. Chem. St. Moritz Bald Switz 1966
16. D. Gridénic, Proc. Chem. Soc. 305 (1961)
17. D. J. Phillips, S. Y. Tyree, Jr. J. Am. Chem. Soc. *83*, 1806 (1961)
18. J. V. Quagliano, J. Fujita, G. Franz, D. J. Phillips, J. A. Walmsley, S. Y. Tyree, J. Am. Chem. Soc. *83*, 3370 (1961)

CHROMIUM (III) THIOCYANATES COMPLEX WITH BIGUANIDINE DERIVATIVES

CONSTANȚA GHEORGHIU and CORNELIA GURAN

The present paper deals with a series of new Cr(III) compounds of the form K [Cr(RBig) $(NCS)_4$] where RBig = phenylbiguanidine, p-chlorophenylbiguanidine, tolylbiguanidine, N^1-clorophenyl-N^5-isopropylbiguanidine. The compounds have been characterized by elementary chemical analyses, IR and electronic spectra, measurements of electrical conductivity and thermodifferential analysis. The data which have been obtained have led to the determination of the nature of the bond, as well as of the composition of the new compounds. It is aimed at the use of these compounds, as reagents in the analytical chemistry.

INTRODUCTION

The literature points to the existence of some Cr(III) coordination compounds, which include the complex anion $[CrA_2(MCS)_4]^-$ where A is a monodentate ligand (ammonium, pyridine, aniline, o-ethoxyaniline, o-ani sidine, toluidine, picoline, benzylamine)[1-8] or of the type $[CrB(NCS)_4]^-$ where B is a bidentate ligand (ethylenediamine, propylenediamine, o-phenanthroline, α, α′-bypyridine)[9-11].

The present paper is concerned with the first compounds of this class of Cr(III) where the biguanidine derivatives are bidentate ligands.

The coordination compounds presents in this paper, of the type K[Cr(RBig) $(NCS)_2$] where R = phenyl, p-chlorophenyl, tolyl and N^1-chlorophenyl-N^5-iospropyl may be considered as Reinecke-type salts. The compopounds are well crystallized, stable, with a great molecular weight, properties enabling their possible use in the analytical chemistry as reagents for the dosage of some heavy or complex cations.

DISCUSSION OF RESULTS

To obtain chromium (III) complex pseudohalides, we have followed the reaction between $K_3[Cr(NCS)_6]$ and various biguanidine derivatives. The attempts to substitute RBig for the NCS groups from $K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O$

have failed in a first stage. The study of the reaction between potassium hexathio cynochromiate and the biguanidine derivatives shows that the reaction proceeds towards a possible substitution of RBig for the NCS groups only under anhydrization conditions of the starting products, as well as in the absence, in the reaction medium, of traces of water and carbon dioxide. The reactions have been carried out in anhydrous ethanol, pH = 7.

Using the above biguanidine derivatives (phenyl-, p-hclorophenyl-, tolyl-, and N^1-chlorophhenyl-N^5-isopropyl-biguanidine) we have obtained the compounds (I—IV) as crystalline powders, very stable, red-violet, insoluble in water, soluble in ethanol, acetone, and DMF.

Table 1

Analytical and conductivity data

	Compounds	Color	Cr %	S %	N_t %	K %	χ^m (ohm^{-1} cm^2 mol^{-1})
I	$K[Cr(C_8N_5H_{11})(NCS)_4]$	red-violet	10.39 10.22	25.62 25.58	25.18 24.80	7.81 7.72	65
II	$K[Cr(C_8N_5H_{10}Cl)(NCS)_4]$	red-violet	9.72 9.98	23.96 24.09	23.54 23.57	7.29 7.54	106
III	$K[Cr(C_9N_5H_{13})(NCS)_4]$	red-violet	10.13 10.01	24.96 24.98	24.54 24.52	7.61 7.53	69,5
IV	$K[Cr(C_{11}N_5H_{16}Cl)(NCS)_4]$	red-violet	8.99 8.87	22.18 22.31	21.80 21.56	6.76 6.73	78

The data of the chemical analysis (table 1) and the study of the spectra, justify the consideration that the substitution of one molecule of RBig for two CNS groups has occured. The composition of substances which have been obtained, has been established from data of elementary chemical analysis, the atomic ratios being found as 1Cr :1K : 4S : 9N. The complex anions $[Cr(RBig)(NCS)_4]^-$ from the compounds $K[Cr(RBig)(NCS)_4]$, have been evidenced by the substitution reactions of K^+ carried out with ions of the heavy metals: Cu^{2+}, Ag^+, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, with complex cations $[Cren_3]^{3+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ and with "onium" cations $[R_4E]^+$ where E = N, As, P and $[R_3E']^+$ where E′ = S. By ion-exchange acids of the type $H[Cr(RBig)(NCS)_4]$ have been pointed out by means of conductometrical titration. The separation of the complex salts of these acids, subsequent to the already mentioned exchange reactions and the stressing of the correspondings acids, prove the existence of ionogen K and on the other hand, of the complex anion $[Cr(RBig)(NCS)_4]^-$. These assertions are supported by measurements of molecular electrical conductivity. The compounds are electrolytes of the type 1 :1, as shown by table 1.The spectral data confirm the suggested composition and the valence state of chromium (III) in these compounds. The absorption

spectra of (I—IV) compounds (fig. 1) show four absorption maxima at 550nm ($\bar{\nu}$ = 18,000 cm^{-1}) 410 nm ($\bar{\nu}$ = 24,300 cm^{-1}), 316 nm ($\bar{\nu}$ = 32,000 cm^{-1}) and 260 nm ($\bar{\nu}$ = 38,000 cm^{-1}). The first three maxima have been assigned

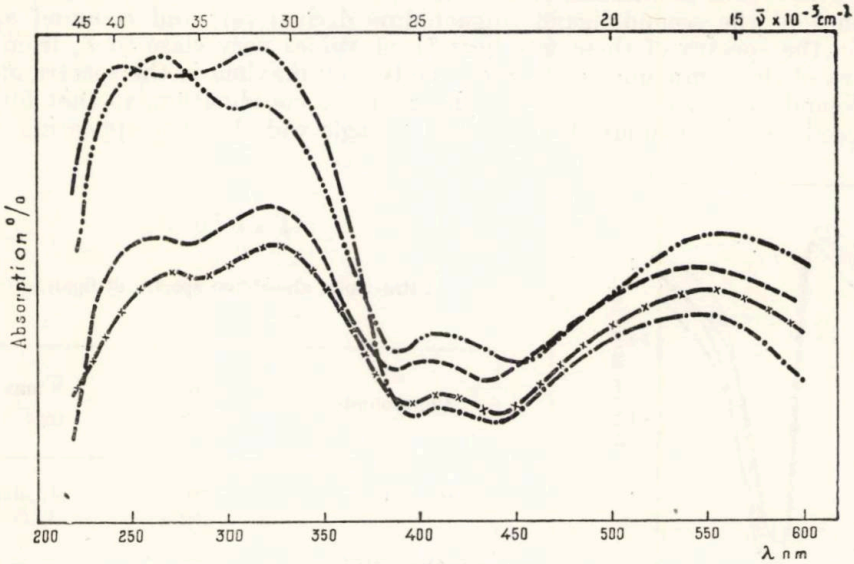


Fig. 1. The Electronic spectra of the compounds:

I ——— K[Cr(PhBig) $(NCS)_4$]
II —×—×—×— K[Cr(ClPhBig) $(NCS)_4$]
III —·—·—·— K[Cr(tolil Big) $(NCS)_4$]
IV —··—··— K[Cr(pald) $(NCS)_4$]

to the three possible transitions for the d^3 state, for chromium (III). According to Orgel diagram, in a fueld of octahedral symmetry, three possible spin allowed transitions are calculated: $4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$; ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$; ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(P)$ at 17,000 cm^{-1}, 24,000cm^{-1} and 37,000 cm^{-1}, respectively.

In the absorbtion spectra of the compounds (I—VI) these maxima are found again, slightly shifted with respect to the theoretical values, due to the coordination phenomenon. For the sake of comparison, table 2

Table 2

Ultra-violet and visible absorption spectra

	Compounds	λ_1 nm	$\bar{\nu}_1$ cm^{-1}	λ_2 nm	$\bar{\nu}_2$ cm^{-1}	λ_3 nm	$\bar{\nu}_3$ cm^{-1}	λ_4 nm	$\bar{\nu}_4$ cm^{-1}
I	K[Cr(PhBig) $(NCS)_4$]	555	18,010	406	24,630	320	31,250	264	37,500
II	K[Cr(ClPhBig) $(NCS)_4$]	550	18,180	410	24,340	324	30,870	272	36,770
III	K[Cr(tolilBig) $(NCS)_4$]	555	18,010	412	24,260	316	31,320	242	41,320
IV	K[Cr(pald) $(NCS)_4$]	555	18,010	410	24,340	310	32,820	264	37,500
	$K_3[Cr(NCS)_6]$	555	18,180	410	24,340	310	32,820	—	—
	$NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$	525	19,040	—	—	308	32,470	—	—

lists the a absorption bands for $K_3[Cr(NCS)_6]$ and the Reinecke salt $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$.]

The fourth maximum, located in uv at $\bar{\nu} = 38{,}000$ cm^{-1}, is due to the presence of the second ligand (biguanidine derivatives) and is found again also in the spectra of these free ligands, at values very clase to λ_4 from the spectra of the compounds discussed. The two uv maxima in the spectra of the free ligands are likely to overlap, subsequent to coordination, so that for the uv spectra of compounds (I—IV), only a single wide band is appearing.

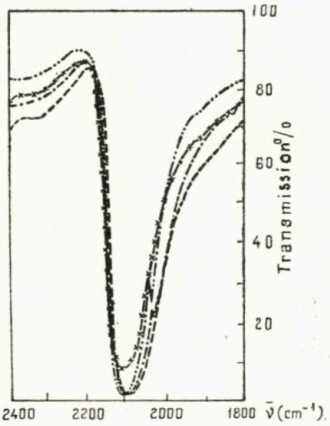


Fig. 2 The IR spectra (1,800—2,400 cm^{-1} range) of the compounds:
I — — — $K[Cr(PhBig)(NCS)_4]$
II—×—×—$K[Cr(ClPhBig)(NCS)_4]$
III —·—·— $K[Cr(tolilBig)(NCS)_4]$
IV—·—·— $K[Cr(pald)(NCS)_4]$

Table 3

Ultra-violet absorbtion spectra of ligands

Compounds	λmax (nm)	ν̄max (cm^{-1})
PhBig. HCl	230 252.5	43,400 39,600
ClPhBig. HCl	232 258	43,100 38,700
tolil Big. HCl	241.5	41,500
pald. HCl	232 258	43,100 38,700

Taking a close insight into the IR spectra of the compounds (I—IV) we find the band characteristic of free biguanidine derivatives at values somewhat shifted owing to coordination. Besides, bands will be appearing, which are due to the presence in the compounds of CNS groups and which may provide information as to the bonding of such groups to the central metallic ion. The bands at 830—840 cm^{-1} which might be assigned to the valence vibration ν_{C-S} do not provide reliable information on the bonding way since the noncoordinated biguanidine derivatives also show bands in this range.

The appearence in the IR spectra of the compounds of a broad band at 2090—2100 cm^{-1} (fig. 2) in the vibration range of the C—N bond for the isothiocyanate type compounds, proves by its shape and position, the bond occurs by nitrogen. This band does not appear in the spectra of the ligands of noncoordinated biguanidine derivatives and is specific of the $\nu_{C\equiv N}$ vibration.

Examining the domain where the ν_{NCS} distortion frequences may appear, we find only one band at 485 cm^{-1}, characteristic of the distortion frequencies of isothiocyanates.

Finally, the bonding between the thiocyan groups and chromium occurs by nitrogen, a way of bonding conducted by the nature of the central metallic ion, since the position of chromium among typical acceptors of class „a" is well known.

The stability of these new compounds primarily asserted from the qualitative stand point has been once more confirmed by the thermogravimetrical and thermodiferential determinations carried out up to 900°. (for compound IV, fig. 3.). An endothermal effect and two exothermal effects, accompanied by weight changes are showed on curve DTA. Based on these indications and according to stoichiometric calculations we assume the folowing pyrolysis mechanism: $K[Cr(RBig)(NCS)_4] \xrightarrow{110°-120°} KNCS + Cr(NCS)_3(RBig) \xrightarrow{360°-380°} Cr(NCS)_3 \xrightarrow{510°} Cr_2O_3$. The first endothermal effect has been assigned to the first decomposition stage, the maxima depending on the nature of the RBig ligands. The exothermal effects on the DTA curve are due to stage II and III of the pyrolysis, with maxima at 360—380° and 510°. Finally is obtained well crystallized Cr_2O_3, as shown by the DTA curve, which presents a sharp peak at the respective temperature. For compound III a slight exothermal effect appears at 160°C, most likely as a result of oxidation reactions the heating occurring in the presence of oxygen. To confirm such mechanisms we folowed the pyrolysis in nitrogen atmosphere.

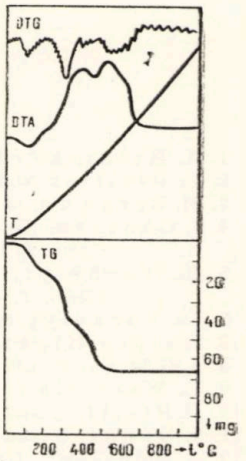


Fig. 3. The derivatogram of the compound: IV K[Cr(pald) (NCS)$_4$]

EXPERIMENTAL

Anhydrous $K_3[Cr(NCS)_6]$[12] and RBig (1 : 1) are solved in anhydrous ethanol at pH = 7. The mixtures is refluxed for 2 hrs, then the alcohol is distilled. A red-violet glue is obtained, which is water washed up to KNCS removal. The product is kept in vacuum in desiccator untill crystallization (2—3 days).

The biguanidine derivatives which have been used are: phenylbiguanidine ($C_8N_5H_{11}$) (PhBig): p-chlorophenylbiguanidine ($C_8H_5N_{10}Cl$) (ClPhBig) tolylbiguanidine ($C_9H_5N_{13}$) (tolylBig) and N^1-chlorophynyl-N^5-isoprophylbiguanidine ($C_{11}N_5H_{16}Cl$) (paludrine) (pald), the corresponding compounds obtained being (I—IV) (table 1).

The samples to be analysed have been disintegrated with H_2O_2 in an alkaline medium (ammonium or sodium hydroxide). Chromium has been iodometrically measured, sulphur as $BaSO_4$, potassium by the Kalignost method and N_t by microcombustion. The result are listed in table 1.

The reflection spectra were made with a VSU_1 spectrophotometer, in the 220—600 nm range, in MgO pellets (fig. 1, table 2).

The IR spectra have been carried out with a UR 20 spectrophotometer.

The molecular electrical conductivites were measured in DMF, at 26.3°C, with a conductometer type OK 102/1 Radelkis, the constant of the apparatus being 0.52 (table 1).

The thermodifferential analyses were made with the Paulik-Paulik-Erdey derivatograph in a mixture with Al_2O_3.

24-V-1972

Department of Inorganic Chemistry,
Bucharest

BIBLIOGRAPHY

1. A. Reinecke—Liebigs Ann. Chem. *126*, 113 (1863).
2. P. Pfeiffer and W. Osann-Ber dtsch. chem. Ges. *39*, 2115 (1906)
3. M. Bergman, J. Biol. Chem. *110*, 471 (1935)
4. I. Gănescu, Cs. Varhélyi and Didina Oprescu — Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem. *1*, 113 (1969)
5. Cs. Varhélyi, I. Gănescu, and Didina Oprescu — Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. *2*, 41 (1968).
6. Cs. Varhélyi and I. Gănescu, Monatsch — *98*, (2) 472 (1967)
7. Raluca Ripan, I. Gănescu and Cs. Varhélyi — Z. anorg. Chem. *357*, 140 (1968)
8. I. Gănescu and Cs. Varhélyi, Rev. Roumain Chim. *12*, 395 (1967)
9. E. Weinemann, Diss Zurich 39 (1919)
10. P. Pfeiffer and Br. Werdelmann, Z. anorg. Chem. *263*, 31 (1956)
11. I. Gănescu and Cs. Varhélyi Rev. Chim. Miner — *6* (4) 765 (1969)
12. J. Roesller, Liebigs Ann. Chem. *141*, 185 (1867)

O NOUĂ METODĂ DE SINTEZĂ A TETRAPARATOLILDIFOSFINEI

D. NEGOIU şi D. LUPU

Prin reacţia dintre tetraiodura de difosfor P_2I_4 şi bromura de paratolil magneziu s-a obţinut, în condiţii adecvate, tetraparatolildifosfina.

Obţinerea tetraarildifosfinelor simetrice de tipul general R_2P-PR_2, în care R=Me, Et, Ph, p-tolil, o-tolil, c-hexil etc. prezintă o importanţă deosebită atît pentru chimia compuşilor organofosforici cît şi pentru chimia combinaţiilor complexe

Prin scindarea R_2P-PR_2 cu metale alcaline se obţin săruri metalice ale fosfinelor secundare de tipul R_2PM^I (M= Na,K) din care se pot sintetiza apoi carboxildiorganofosfine (1, 2, 3), carbalcoxidiorganofosfine (4), sililfosine (5, 6, 7), stanilfosfine (1), fosfine secundare ($R_2R'P$) (8, 9, 10, 11), tetraarildifosfine de tipul $R_2P-(CH_2)_n-PR_2$ sau $R_2P-CH_2-PR_2$ (12, 13), precum şi a altor compuşi organofosforici (14), iar prin acţiunea halogenilor asupra R_2P-PR_2 se obţin halogenodiorganofosfine, R_2PX (X = Cl, Br, I), care au, de asemenea multiple utilizări în sinteza compuşilor organici cu fosfor.

Cum însă în literatura de specialitate pentru prepararea difosfinelor R_2P-PR_2 sînt descrise metode dificile (respectiv utilizarea unor compuşi greu de procurat sau de sintetizat), ne-am propus să elaborăm o metodă foarte avantajoasă pentru obţinerea tetraaril-difosfinelor R_2P-PR_2 (în care R= Ph, p-tolil) utilizînd substanţe uşor de procurat. În acest scop au fost studiate reacţiile chimice ale P_2I_4, în solvenţi organici şi atmosferă inertă, cu compuşi organo-magnezieni şi compuşi organometalici conform ecuaţiilor:

1. $I_2P-PI_2 + 4XMgR \rightarrow R_2P-PR_2 + 4MgXI$

2. $I_2P-PI_2 + 4MR \rightarrow R_2P-PR_2 + 4MI$ (M = Li, Na)

Rezultate mai bune se obţin după indicaţiile ecuaţiei 1.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

a). *Sinteza tetraiodurii de difosfor* I_2P-PI_2

1 g de fosfor alb şi 8,3 g iod se dizolvă succesiv şi sub agitare continuă, la rece, în 250 ml CCl_4 anhidră şi sub atmosferă inertă. După cîteva minute soluţia se colorează în roşu intens datorită produsului format prin reacţia

dintre fosfor şi iod. Reziduul format se îndepărtează prin filtrare, iar lichidul este supus unei evaporări lente pînă cînd în vasul de reacţie apar cristale aciculare de culoare oranj-închis, strălucitoare. Prin răcire la —5°C se depune cea mai mare cantitate de P_2I_4, care este separată prin filtrare şi eventual spălare cu CCl_4. După uscare, cristalele pufoase pot fi păstrate în fiole închise sub atmosferă de gaz inert.

Spre deosebire de alţi autori (15,16, 17, 18), în această sinteză a fost utilizată, ca solvent, CCl_4 deoarece s-a constatat că randamentul de formare a P_2I_4 este aproape de 100%. Prezenţa PI_3 alături de P_2I_4 se poate uşor verifica prin adăugare, peste cîteva mg de cristale, a unei picături de apă cînd se produce efervescenţă (degajare intensă de HI şi PH_3). În lipsa PI_3 nu se produce acest fenomen.

P_2I_4 are punctul de topire 124,6°C în tub închis (în literatura de specialitate (15, 16, 17, 18) se menţionează p.t. 122—124,5°C); reacţionează lent cu apa, se dizolvă greu în acetonă, benzen şi uşor (la încălzire) în CCl_4, CS_2 şi THF.

Prin determinarea volumetrică a iodului se obţine 88,24%. I_2 (teoretic 89,12% I_2).

a). *Sinteza tetraparatolildifosfinei.* Se lucrează sub atmosferă de gaz inert, folosind ca mediu de reacţie THF pur. Peste soluţia de P_2I_4 (5 g în 100ml THF) se adaugă la temperatură joasă (8—10°C) bromură de paratolil-magneziu obţinută prin reacţia dintre 2 g Mg activat şi 10 g de p-bromtoluen în THF după ce a fost filtrată din vasul de reacţie. Se lasă în repaus timp de cîteva ore, după care se colectează, prin filtrare, lichidul supernatant şi se supune distilării pentru îndepărtarea THF. Reziduul rămas se tratează apoi cu dioxan pur, care dizolvă tetraparatolil-difosfina. Se filtrează şi se procedează la îndepărtarea dioxanului prin distilare. Pentru purificarea tetraparatoil-difosfinei se reiau de mai multe ori, operaţiile de dizolvare în dioxan, filtrare şi distilare. Uscarea cristalelor se realizează la presiune scăzută.

Tetraparatolildifosfina $[P_2(CH_3C_6H_4)_4]$ se prezintă sub formă de pulbere albă, sensibilă la aer (se transformă într-un lichid lipicios), solubilă în dioxan, CS_2, benzen, toluen, eter şi etanol şi parţial solubilă în CCl_4; se poate păstra în tuburi închise sub atmosferă inertă.

Prin determinarea cantitativă a fosforului se obţine 14,35% P (teoretic 14,55% P). Punctul de topire a fost stabilit atît în capilară deschisă cît şi în tub închis, obţinîndu-se valorile:

— în tub închis 117,5°C

— în capilară deschisă 61°C

În literatura de specialitate (2,19) nu se indică punctul de topire al acestei difosfine.

Tetrafenildifosfina se poate obţine în mod anlog.

c). *Spectrele I.R. ale compuşilor sintetizaţi.* Spectrele I.R. ale $[P_2(p\text{-tolil})_4]$, $[P_2(\text{fenil})_4]$ cît şi ale P_2I_4 (fig. 1 a, b, c) au fost efectuate cu un spectrofotometru UR_{10}, utilizînd soluţii 10^{-2} m în CCl_4.

Studiind spectrele de IR ale tetratolildifosfinei se observă prezenţa unei benzi în jurul valorii de 690 cm^{-1}. Această bandă este deasemenea pre-

zentă în tetrafenildifosfină cu singura diferență că în această ultimă substanță se găsesc 2 maxime la 690 cm^{-1} și 740 cm^{-1} în acord cu datele din literatură (2).

Banda puternică apărută la 1080 cm^{-1} atît în tetratolildifosfină cît și în tetrafenildifosfină atribuită frecvenței de vibrație a legăturii C—H (21) este absentă în P_2I_4.

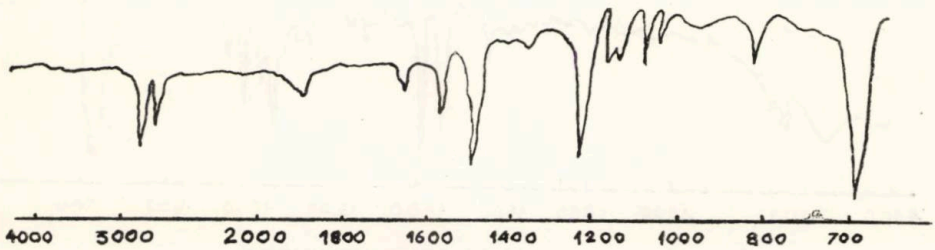
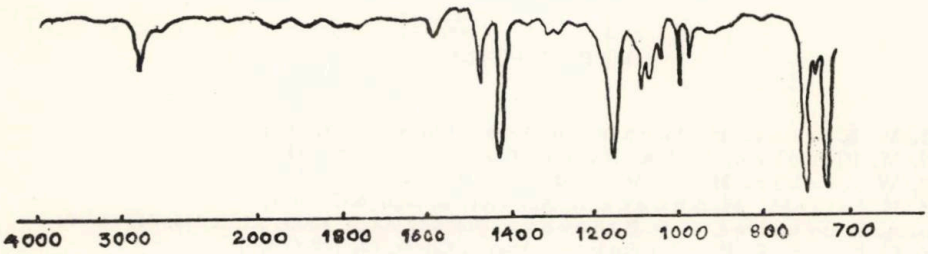
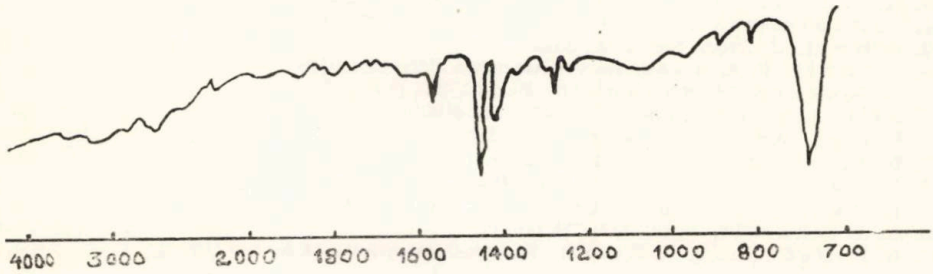


Fig. 1 — Spectrele IR ale
a) $[P_2(p\text{-tolil})_4]$



b) $[P_2(fenil)_4]$



c) P_2I_4 în CCl_4

Cele două benzi de intensitate mai mică, cuprinse între 1370 cm^{-1} și 1480 cm^{-1} sînt atribuite frecvențelor de vibrație ν(CC) (21).

Banda „despicată" cuprinsă între 2855 cm^{-1} și 2990 cm^{1-} este atribuită grupării CH_3 legată direct de nucleul aromatic, respectiv vibrației de valență

CH asimetrică cu frecvenţa de 2855 cm^{-1} şi vibraţiei de valenţă CH simetrică cu frecvenţa de 2940 cm^{-1} la tri-p-tolilfosfina (fig. 2) şi 2940 cm^{-1} şi 2990 cm^{-1} la tetra p-tolil-difosfină.

10-X-1971

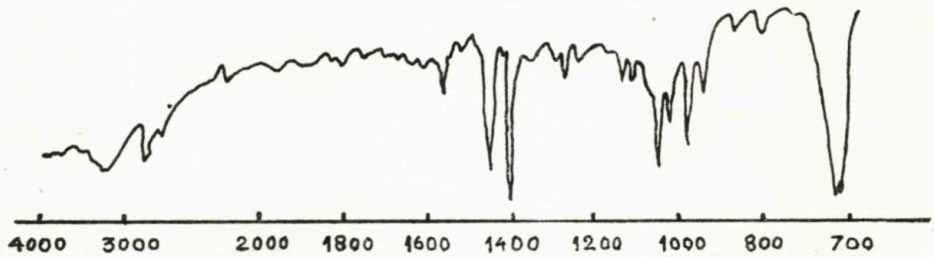


Fig. 2 — Spectrul IR al triparatolilfosfinei

Catedra de chimie anorganică

BIBLIOGRAFIE

1. W. Kuchen, H. Buchwald Angew. Chem. *69*, 307 (1957)
2. W. BKuchen, H. Buchwald Chem. Ber. *91*, 2871 (1958)
3. W. Kuchen, H. Buchwald Chem. Ber. *92*, 227 (1959)
4. K. Issleib, H. Anhock Z. Naturforsch. *16* b, 837 (1961)
5. A. B. Brucker, L. D. Balaşova Doklady Akad. Nauk SSSR *135*, 843 (1969)
6. G. Fritz, G. Poppenburg, Angew. Chem. *72*, 208 (1960)
7. G. Fritz, G. Poppenburg, Angew. Chem. *75*, 297 (1963)
8. W. J. Jones, J. Chem. Soc. 1947, 1446)
9. J. Meissenheimer, Ann. *449*, 213 (1926)
10. K. D. Berlin, G. B. Butler, J. Org. Chem. *26*, 2537 (1961)
11. R. Rabinowitz, J. Pellon, J. Org. Chem. *26*, 4623 (1961)
12. F. Hart, J. Chem. Soc. 1760, 3324
13. J. Chatt, F. A. Hart, Brevet American 2922819 (1959)
14. W. Kuchen, H. Buchwald, Ber. *92*, 227 (1959)
15. Doughty, J. Am. Chem. Soc. *27*, 1444 (1905)
16. Wurtz, Ann. Chim. phys. *42*, 129 (1854)
17. Ritter Liebigs Ann. *95*, 210 (1855)
18. Hofmann Liebigs Ann. *103*, 355 (1857)
19. K. Okon şi col. Biul Wojskwej Akad. Tech. *13*, 109—15 (1964) Pol.
20. A. Michaelis, Ann. *315*, 79 (1901)
21. G. B. Deacon, J. H. Green, Spectrochimica Acta *24* A, 845 (1967)

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ТЕТРАПАРАТОЛИЛ ДИФОСФИНА

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Реакцией между тетраиодурыдифосфоры и бромида п-толилмагнезий получили в соответствующих условиях, тетратолилдифосфина.

UNE NOUVELLE MÉTHODE POUR LA SYNTHÈSE DE LA TETRAPARATOLYLBIPHOSPHINE

RÉSUMÉ

Par la reaction parmi tetraiodure de diphophore et bromure de p-tolylmagnésium on a obtenu, en conditions adequats, tetra p-tolylbiphosphine.

CU PRIVIRE LA COMPORTAREA ŞI CARACTERIZAREA CROMATOGRAFICĂ PE START SUBŢIRE A UNOR COMPUŞI DIN CLASA TIOAMIDELOR

DERIVAŢI AI TIOACETAMIDEI, TIOBENZOMORFOLIDE ŞI TIOBENZOPIPERIDIDE III

F. CORNEA, C. FULEA şi G. DEACONESCU

În această lucrare sînt prezentate rezultatele obţinute în studiul comportării cromatografice a unor derivaţi ai tioacetamidei, tiobenzamidei, precum şi a unor tiobenzomorfolide şi tiobenzopiperidide folosind ca metodă cromatografia în strat subţire.

S-au stabilit amestecurile de solvenţi care folosite ca fază mobilă conduc la separări bune iar ca suport s-a folosit silicagel G.

S-au determinat valorile R_f ale compuşilor studiaţi, dovedind că în condiţiile experimentale folosite, prezenţa atomului de oxigen din ciclul morfolinic aduce o scădere a valorii R_f comparativ cu compuşii corespunzători cu nucleul piperidinic.

S-a constatat că prezenţa grupelor hidroxil şi N-acetil din molecula tiobenzomorfolidelor şi tiobenzopiperididelor aduce o scădere apreciabilă a valorii R_f.

În unele note publicate anterior (1, 2) s-au indicat rezultatele obţinute în studiul comportării cromatografice a unor compuşi organici cu sulf de tipul tioureei, a unor derivaţi ai săi, ai tioacetamidei, tiobenzamidei, substanţe ce conţin în moleculă gruparea funcţională tioamidică.

S-au stabilit condiţiile experimentale în care se poate determina puritatatea compuşilor respectivi, condiţiile în care se pot separa din amestecuri şi s-au tras concluzii asupra influenţei pe care o exercită substituirea unei grupe amino sau a unui atom de hidrogen din molecula tioureei asupra valorii R_f.

În continuare s-au cercetat din punct de vedere al comportării cromatografice, folosind ca metodă tot cromatografia în strat subţire, unii derivaţi ai tioacetamidei, tiobenzamidei şi unele tiobenzomorfolide şi tiobenzopiperidide cu scopul de a caracteriza din punct de vedere cromatografic compuşii reepectivi, de a le determina puritatea şi a stabili influenţele exercitate de unii substituenţi mai ales asupra caracterului de acceptor de hidrogen al acestor substanţe (care condiţionează valorile R_f), rezultatele obţinute constituind obiectul prezentei note.

Ca suport s-a folosit silicagel G iar pentru developare amestecuri de solvenţi ale căror componente şi proporţiile lor au fost stabilite după multe încercări.

Identificarea s-a făcut cu ajutorul vaporilor de iod pe baza spoturilor de culoare galben-brună care se formează.

Substanţele cercetate au fost împărţite în trei grupe, pe baza asemănărilor lor structurale, o primă grupă fiind formată din derivaţi ai tioacetamidei, apoi tiobenzomorfolide şi tiobenzopiperidide.Din prima grupă de substanţe au făcut parte: tioacetamida I, feniltioacetamida II, β-tetraliltioacetamida III, o-toliltioacetamida IV, 2,5-dimetilfeniltioacetamida V şi difeniltioacetamida VI.

Aceste tioacetamide s-au putut separa bine folosind pentru developare un amestec de solvenţi format din: *eter de petrol-dietileter-cloroform-acid formic* în proporţiile: 30 : 35*8* : 34 :1 (V/V/V/V).

Grosimea stratului de silicagel a fost de 0,25 mm.

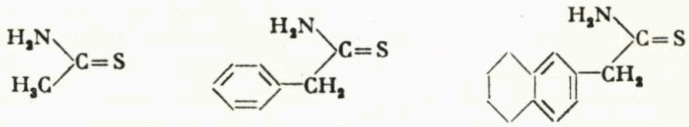
Valorile $R_f \cdot 100$ determinate pentru aceste substanţe în condiţiile menţionate sînt:
tioacetamidă $R_f \cdot 100 = 54$; feniltioacetamidă $R_f \cdot 100 = 84$; β-tetraliltioacetamidă $R_f \cdot 100 = 98$; *o*-toliltioacetamidă $R_f \cdot 100 = 94$; 2,5-dimetilfeniltioacetamidă $R_f \cdot 100 = 96$; difeniltioacetamidă $R_f \cdot 100 = 97$.

În figura 1 *a* şi *b* sînt indicate cromatogramele celor şase tioamide menţionate.

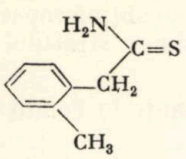
Valorile R_f obţinute indică o diminuare a capacităţii de donor-acceptor de hidrogen faţă de suport pentru tioamidele care posedă în moleculă un radical fenil sau fenil substituit comparativ cu tioacetamida, rol important avînd atît efectele electronice cît şi cele sterice.

Grefarea grupărilor metil pe nucleul benzenic aduce o creştere a valorii R_f a tioamidelor respective. Este posibil ca din punct de vedere conformaţional moleculele să aibă o structură care să desavantajeze fixarea pe suport; s-ar putea ca factorul steric să joace un rol mai important decît cel electronic.

După cum se observă, introducerea primului radical fenil în molecula tioacetamidei aduce o creştere apreciabilă a valorii R_f. Diferenţa între valorile R_f ale substanţelor I, II şi VI scoate foarte bine în evidenţă acest fapt. Creşterea greutăţii moleculare nu aduce o scădere a valorii R_f, de unde reese importanţa celorlalţi factori în comportarea cromatografică a substanţelor menţionate.



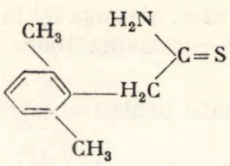
I	II	III
GM=75	GM=151	GM=205
$R_f \cdot 100 = 54$	$R_f \cdot 100 = 84$	$R_f \cdot 100 = 98$



IV

GM=165

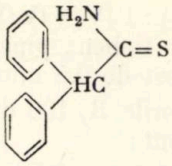
$R_f \cdot 100 = 94$



V

GM=179

$R_f \cdot 100 = 96$



VI

GM=227

$R_f \cdot 100 = 97$

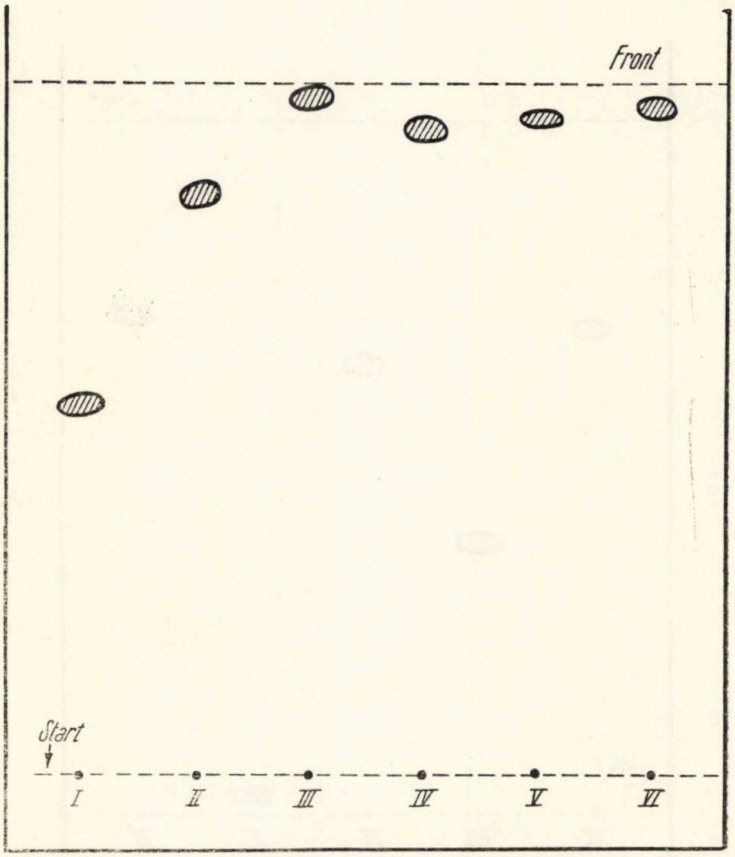


Fig. 1. Reprezentarea cromatogramei compuşilor I—VI.

O a doua grupă de substanţe cercetate a fost formată din: tiobenzomorfolidă VII, *o*-hidroxitiobenzomorfolidă VIII, *p*-metoxitiobenzomorfolidă IX, *p*-N-acetiltiobenzomorfolidă X şi feniltioacetomorfolidă XI.

Aceste tioamide s-au separat bine folosind pentru developare amestec de solvenţi format din *hexan-dietileter-cloroform-dioxan* în proporţiile:

30 : 35 : 34 : 1 (V/V/V/V), amestec ales aşa fel încît să se obţină separări bune şi pentru tiobenzopiperididele corespunzătoare. Grosimea stratului de silicagel a fost de 0,5 mm.

Valorile $R_f \cdot 100$ determinate pentru aceste substanţe în condiţiile menţionate sînt:

tiobenzomorfolida $R_f \cdot 100 = 73$; *o*-hidroxitiobenzomorfolida $R_f \cdot 100 = 38$ *p*-metoxitiobenzomorfolida $R_f \cdot 100 = 65$; p-N-acetiltiobenzomorfolida $R_f \cdot 100 = 4$; feniltioacetomorfolida $R_f \cdot 100 = 73$.

În figura 2 este redată cromatograma obţinută pentru compuşii din a doua grupă.

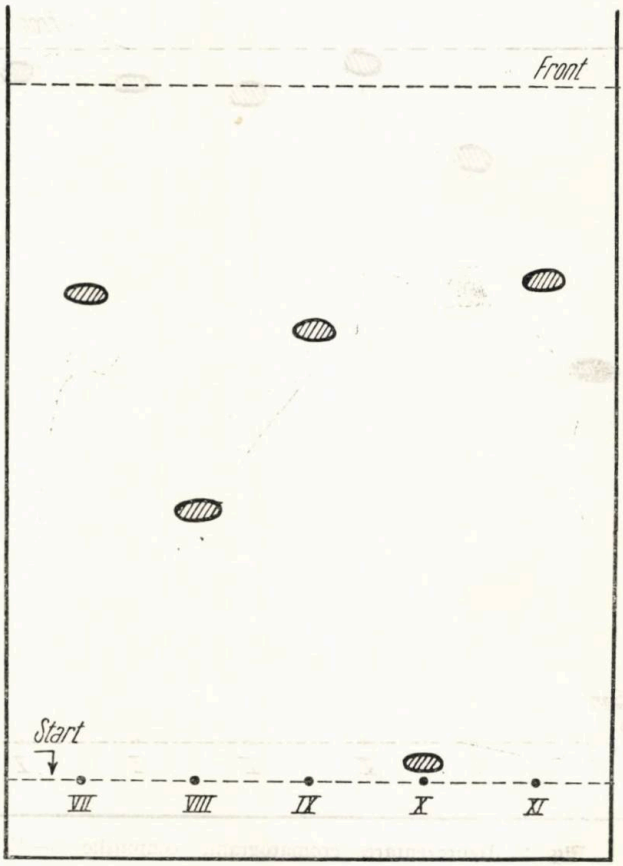
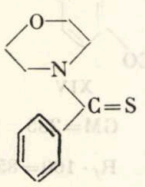


Fig. 2. Reprezentarea cromatogramei compuşilor VII—XI.

Faza mobilă folosită pentru al doilea grup de substanţe este mai puţin polară decît primul amestec folosit pentru derivaţii tioacetamidei. Alegerea unui astfel de amestec a fost necesară mai ales pentru tiobenzopiperidide care în celălalt caz migrau odată cu frontul solventului.

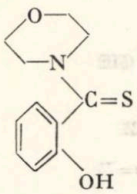
După cum se observă, deosebirea între VII și XI este foarte mică. Introducerea în moleculă a grupărilor hidroxil și N-acetil capabile de a forma legături de hidrogen, aduc o scădere considerabilă a valorii R_f în timp ce grupa metoxi aduce o scădere mică, fapt care scoate în evidență importanța grupei hidroxil libere în fixarea pe suport.



VII

GM=207

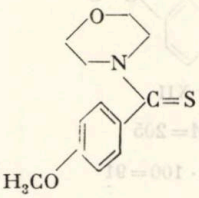
$R_f \cdot 100 = 72$



VIII

GM=223

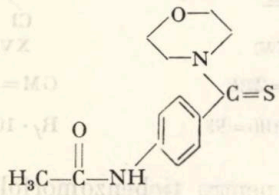
$R_f \cdot 100 = 39$



IX

GM=237

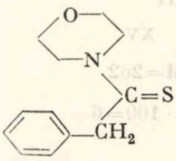
$R_f \cdot 100 = 65$



X

GM=264

$R_f \cdot 100 = 4$



XI

GM=221

$R_f \cdot 100 = 73$

A treia grupă de substanțe cercetate a fost formată din: tiobenzopiperididă XII, *o*-hidroxitiobenzopiperididă XIII; *p*-metoxitiobenzopiperididă XIV; *p*-N-acetiltiobenzopiperididă XV; feniltioacetopiperididă XVI precum și *p*-clortiobenzopiperididă XVII.

Pentru developare s-a folosit același amestec de solvenți ca și pentru tiobenzomorfolide. Grosimea stratului de silicagel a fost de 0,5 mm.

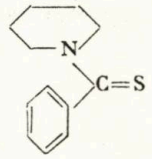
Valorile R_f determinate pentru aceste substanțe în condițiile menționate sînt:

tiobenzopiperidida $R_f \cdot 100 = 91$; *o*-hidroxitiobenzopiperidida $R_f \cdot 100 = 71$; *p*-metoxitiobenzopiperidida $R_f \cdot 100 = 85$; *p*-N-acetiltiobenzopiperidida $R_f \cdot 100 = 6$; feniltioacetopiperidida $R_f \cdot 100 = 93$; *p*-clortiobenzopiperidida $R_f \cdot 100 = 90$.

În figura 3 este indicată cromatograma obținută pentru tiobenzopiperididele cercetate.

Ca și în cazul morfolidelor se observă influența pe care o are substituirea la atomul de azot tioamidic asupra comportării cromatografice, precum și

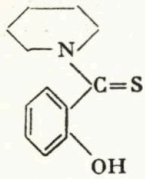
efectul introducerii grupelor hidroxil şi N-acetil în moleculă, asupra valorii R_f



XII

GM=205

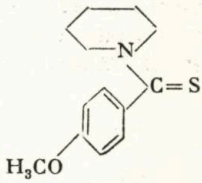
$R_f \cdot 100 = 91$



XIII

GM=221

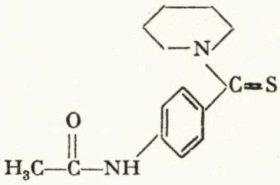
$R_f \cdot 100 = 71$



XIV

GM=235

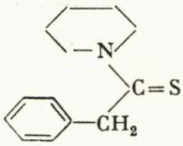
$R_f \cdot 100 = 85$



XV

GM=262

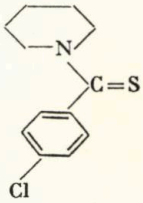
$R_f \cdot 100 = 6$



XVI

GM=219

$R_f \cdot 100 = 93$



XVII

GM=23,5

$R_f \cdot 100 = 90$

Reprezentînd variaţia valorii R_f pentru tiobenzomorfolidele cercetate şi tiobenzopiperididele corespunzătoare în sensul creşterii acestei valori (fig. 4), apare foarte bine diferenţa dintre morfolide şi piperidide.

Prezenţa unui atom de oxigen în ciclul morfolidic aduce o scădere a valorii R_f diferenţa între compuşii X şi VIX fiind mică probabil datorită grupării N-acetil care aduce o scădere apreciabilă a valorii R_f.

În tabela care urmează sînt indicate rezultatele experimentale obţinute pentru substanţele cercetate, scoţînd astfel în evidenţă influenţa structurii asupra comportării cromatografice.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Toţi compuşii cu sulf studiaţi, derivaţi ai tioacetamidei, tiobenzopiperidide tiobenzomorfolide cu excepţia tioacetamidei au fost sintetizaţi de noi folosind unele metode indicate în literatură (3—9).

Ca metodă de lucru pentru a caracteriza din punct de vedere cromatografic compuşii menţionaţi s-a folosit tehnica generală a cromatografiei în strat subţire.

Suportul folosit a fost silicagel G Merck (13% $CaSO_4$) granulaţie fină (1—60 μ).

S-au utilizat plăci de sticlă de dimensiunile 10/10, 10/20 şi 20/30 cm iar stratul de silicagel a avut grosimea de 0,25 sau 0,5 mm aşa cum s-a indicat la fiecare grup de substanţe.

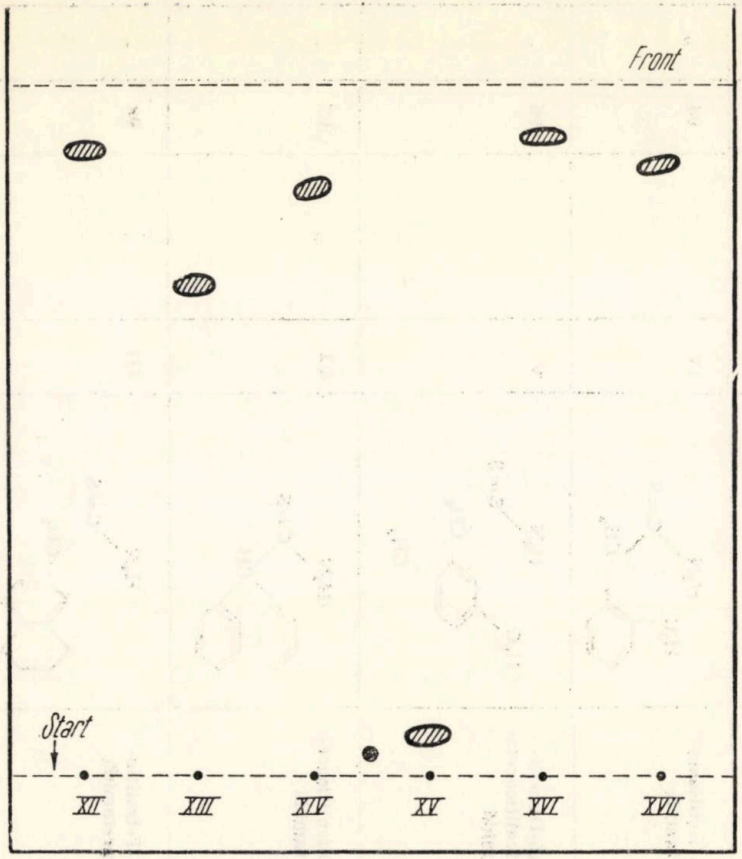


Fig. 3. Reprezentarea cromatogramei compuşilor XII—XVIII.

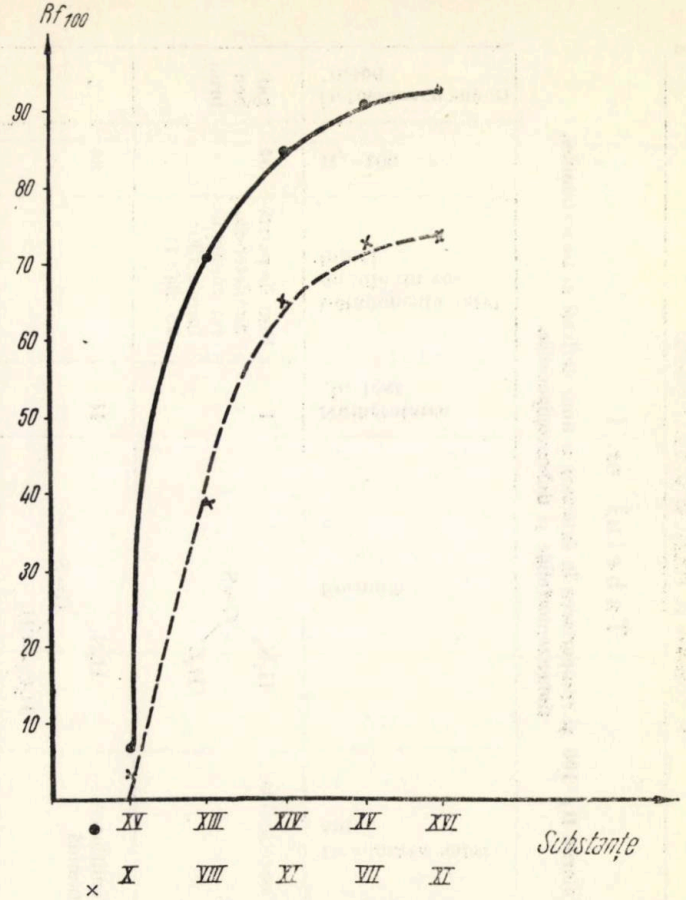


Fig. 4. Reprezentarea variaţiei valorilor R_f . 100 pentru unele tiobenzomorfolide şi tiobenzopiperidide.

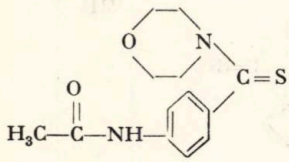
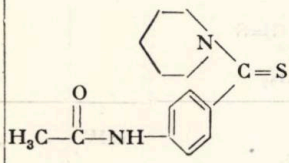
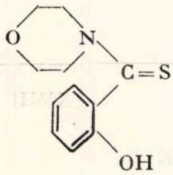
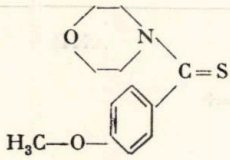
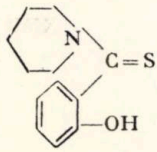
× ---------- tiobenzomorfolide
● ———— tiobenzopiperide

Tabelul nr. 1

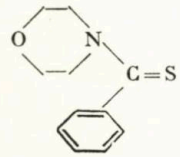
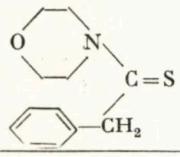
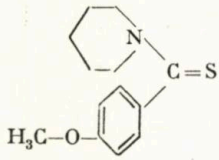
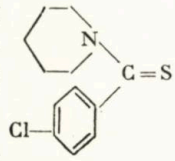
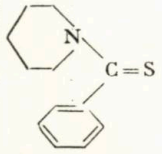
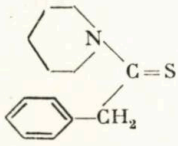
Valorile $R_f \cdot 100$ şi comportarea la detectare a unor derivaţi ai tioacetamidei, tiobenzomorfolide şi tiobenzopiperidide.

Nr. crt.	Denumirea substanţei	Formula	Numerotarea în text	Componenţa fazei mobile (în volume)	$R_f \cdot 100$	Detectare cu vapori de iod
1	Tioacetamida	H_2N, H_3C, C=S	I	Eter de petrol-dietileter-cloroform-acid formic (30 : 35 :34 : 1)	54	galben brun
2	Feniltioacetamidă	H_2N, H_5C_6—CH_2, C=S	II	„	84	„
3	o-Toliltioacetamidă	H_3C, H_2N, C=S, CH_2	IV	„	94	„
4	2,5-Dimetilfeniltioacetamidă	H_3C, H_2N, C=S, CH_2, CH_3	V	„	96	„
5	Difeniltioacetamidă	H_2N, C=S, CH	VI	„	97	„
6	β-Tetralitioacetamidă	H_2N, C=S, CH_2	III	„	98	„

Tabelul nr. 1 (continuare)

Nr. crt.	Denumirea substanţei	Formula	Numerotarea în text	Componenţa fazei mobile (în volume)	$R_f \cdot 100$	Detectare cu vapori de iod
7	p-N-Acetiltiobenzomorfolidă		X	Hexan-dietileter-cloroform-dioxan (30:35:34:1)	4	galben brun
8	p-N-Acetiltiobenzopiperididă		XV	„	6	„
9	o-Hidroxitiobenzomorfolidă		VIII	„	39	„
10	p-Metoxitiobenzomorfolidă		IX	„	65	„
11	o-Hidroxitiobenzopiperididă		XIII	„	71	„

Tabelul nr. 1 (continuare)

Nr. crt.	Denumirea substanţei	Formula	Numerotarea în text	Componenţa fazei mobile (în volume)	$R_f \cdot 100$	Detectare cu vapor de iod
12	Tiobenzomorfolidă		VII	„	72	„
13	Feniltioacetomorfolidă		XI	„	73	„
14	p-Metoxitiobenzopiperididă		XIV	„	85	„
15	p-Clortiobenzopiperididă		XVII	„	90	„
16	Tiobenzopiperididă		XII	„	91	„
17	Feniltioacetopiperididă		XVI	„	93	„

După întinderea silicagelului în suspensie apoasă şi uscare, plăcile au fost introduse în etuvă, menţinute o oră la temperatura de 100° şi folosite apoi imediat după răcire.

Tioamidele, tiobenzomorfolidele şi tioobenzopiperididele cercetate au fost dizolvate în etanol, şi s-a lucrat cu soluţii 0,05 sau 0,25 M pipetîndu-se 0,01 ml sau 0,02 ml.

Solvenţii necesari obţinerii amestecurilor de developare au fost distilaţi înainte de utilizare. Developarea s-a făcut în atmosferă saturată, ascendent şi unidimensional.

Pentru identificare s-au folosit vapori de iod, obţinîndu-se spoturi bine conturate de culoare galben-brun pentru care timpul de dispariţie variază de la o substanţă la alta.

27-IX-1971

Facultatea de Chimie
Laboratorul de chimie organică

BIBLIOGRAFIE

1. F. Cornea, C. Fulea şi T. Constantinescu; Analele Univ. Buc. Chimie (sub tipar)
2. F. Cornea şi G. Deaconescu; Analele Univ. Buc., Chimie (sub tipar).
3. E. Taylor şi J. Zolthewich: J. Amer. Chem. Soc. *82*, 2656 (1960).
4. F. Cornea şi C. Fulea: Analele Univ. Buc. *1* 85 (1969).
5. J. A. Jensen şi C. Pedersen; Acta. Chem. Scand. *15*, 1087 (1961).
6. D. A. Peak şi F. Stansfield; J. Chem. Soc. 1952, 4067.
7. R. Guepet, P. Piganiol. A. Carayon-Gentil şi P. Chabrier; Bull. Soc. Chim. France 1965, 224.
8. A. Lawson şi G. E. Searle; J. Chem. Soc. 1957 1556.
9. A. Carayon-Gentil, M. Minot şi P. Chabrier; Bull. Soc. Chim-France 1964, 1920.

ТОНКОСЛОЙНОЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ КЛАССА ТИОАМИДОВ

Производные тиоуксусногоамида, тиобензморфолиды и тиобензпиперидиды III.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Авторы представляют полученные результаты в изучении хроматографического поведения некоторых веществ из класса тиоамидов: производные тиоуксусногоамида, тиобензморфолиды и тиобензпиперидиды применяя метод тонкослойной хроматографии.

Были установлены экспериментальные условия для получения хорошего разделения: метод восходящей, одномерной хроматографии на слое силикагеля Г.

Для разделения производных тиоуксусного амида употребляли смесь растворителей: петролейный эфир — диэтиловый эфир — хлороформ суравьиная кислота (30 : 35 : 34 : 1); для тиобензморфолидов и тиобензпиперидидов применяли следующую смесь: гексан — диэтиловый эфир — хлороформ диоксан (30 : 35 : 34 : 1).

Во всех случаях, для обнаружения веществ на хроматограммах применяли пары йода.

Значения R_f показывают что введение тиоамидного атома азота в цикл (морфолиновый или пепиридиновый) ведет к повышению значения R_f.

Введение в молекулу групп: N-ацетил и метокси так как и замещение группы CH_2 с ипиридина атомом кислорода приводит к уменьшению значения R_f.

Полученные данные указывают роль структуры рассматриваемых веществ в хроматографическом поведении и значение находящиеся в молекуле групп способных создать водородные связи.

LE COMPORTEMENT ET LA CARACTÉRISATION CHROMOTOGRAPHIQUE DES QUELQUES THIOAMIDES, PAR LA CHROMATOGRAPHIE SUR COUCE MINCE

Derivés du thioacétamide, thiobenzomorpholides et thiobenzopypéridides. III.

RÉSUMÉ

Les auteurs présentent les résultats obtenus dans l'étude du comportement chromatographique des quelques substances, qui font partie de la classe des thioamides: des dérivés du thioacétamide, du thiobenzomorpholide et du thiobenzopypéridide, en utilisant la chromatographie sur couche mince.

On a établi les conditions expérimentales nécessaires pour obtenir de bonnes séparations et comme support on a utilisé Silica Gel G.

Pour la séparation des dérivés du thioacétamide on a utilisé un mélange de solvents formé par: éther de pétrole — diéthyléther — chloroforme-acide formique (30: 35: 34: 1; v/v/v/); pour les thiobenzomorpholides et thiobenzopypéridides on a utilisé un mélange formé par: hexane-diethyléther-chloroforme-dioxanne (30: 35:34: 1; v/v/v).

Le développement a été fait dans tous les cas monodimensionnel ascendent et la détection a été faite avec la vapeur d'iode.

Les valeurs R_f obtenues, mettent en évidence que l'introduction d'un atome d'azote thioamidique dans un cycle morpholinique ou pypéridinique, apporte une augmentation appréciable de la valeur R_f.

Les groupes $-HN-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$ et $-O-CH_3$ introduits dans la molécule et la substitution d'un groupe CH_2 par un atome d'oxigene, apporte une diminution de la valeur R_f.

Les résultats obtenus montrent aussi le role joué par la structure des composés étudiés dans leur comportement chromatographique et l'importance des groupes capables de former des liaisons d'hydrogène.

DATE EXPERIMENTALE OBȚINUTE PRIN TEHNICA RADIOLIZEI ÎN IMPULS APLICATĂ LA GAZE. SPECTRUL DE ABSORBȚIE AL RADICALULUI N_3

M. CONTINEANU și R. N. SCHINDLER

Folosind tehnica radiolizei în impuls aplicată la sistemele gazoase, s-a determinat fracția de lumină ce se pierde la trecerea printr-o fereastră de cuarț. S-a verificat legea Lambert-Beer în funcție de numărul de treceri al luminii analizoare prin celula de iradiere. S-a obținut spectrul de absorbție al radicalului N_3 la radioliza vaporilor de $(CH_3)_3\ SiN_3$.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Instalația de radioliză în impuls are următoarele componente principale: generatorul de electroni în pulsuri, celula de iradiere, lampa cu fulger, spectrograful. Schema în care se arată dispunerea acestora este prezentată în figura 1.

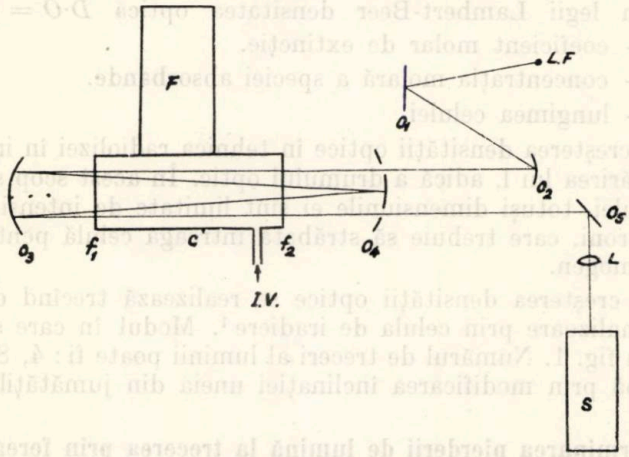


Fig. 1. Schița de principiu a tehnicii experimentale

F — febetron
L.F. — lampa cu fulger
O_1, O_5 — oglinzi plane
O_2, O_3, O_4 — oglinzi concave
L. — lentilă
S — spectrograf
I.V. — instalație vid

Pulsurile de electroni sînt produse de un aparat tip Febetron. El posedă 22 condensatori legaţi în paralel ce se pot încărca pînă la maxim 27,5 kKV. Prin descărcarea lor sînt emise pulsuri de electroni ce au o energie de 20 jouli/puls şi o durată de 16 ns.

Celula de iradiere construită din oţel inoxidabil este cuplată cu o instalaţie de vid. Pulsurile de electroni pătrund în celulă printr-o folie de oţel special de grosime 0,025 mm. Intrarea şi ieşirea din celulă a luminii analizoare se face prin ferestre de cuarţ suprasil.

Lumina este furnizată de o lampă cu fulger. Ea constă dintr-o capilară de cuarţ de 10 cm lungime şi 3 mm diametru interior. Fulgerul se obţine prin descărcarea unui condensator de mare capacitate între doi electrozi de wolfram în atmosferă de argon (10 torr). Durata medie de viaţă a fulgerului luminos este de 2,5 μ sec.

Spectrele de absorbţie ale speciilor apărute în urma iradierii sînt înregistrate pe filme Kodak 1—0, cu ajutorul unui spectrograf.

Pentru citirea filmelor s-a folosit un fotometru rapid cuplat cu un înregistrator cu compensaţie.

Lumina analizoare străbate camera de iradiere în modul arătat în figura 1. Ea poate fi declanşată simultan cu pulsul de electroni sau poate suferi o întîrziere ce ajunge pşînă la 100 ms.

În celula de iradiere s-a introdus $\sim$ 3 Torr substanţă şi 6 atmosfere argon. Aceasta face ca întreaga energie a pulsului de electroni să fie absorbită de moleculele de argon, care apoi o transferă moleculelor gazului de analizat.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Conform legii Lambert-Beer densitatea optică $D{\cdot}O = k{\cdot}C_M{\cdot}l$ unde:

k — coeficient molar de extincţie.

C_M — concentraţia molară a speciei absorbande.

l — lungimea celulei

Pentru creşterea densităţii optice în tehnica radiolizei în impuls se procedează la mărirea lui l, adică a drumului optic. În acest scop se poate mări lungimea celulei, totuşi dimensiunile ei sînt limitate de intensitatea fascicolului de electroni, care trebuie să străbată întreaga celulă pentru ca reacţia să aibe loc omogen.

Practic creşterea densităţii optice se realizează trecînd de mai multe ori lumina analizoare prin celula de iradiere [1]. Modul în care se procedează este arătat în fig. 1. Numărul de treceri al luminii poate fi: 4, 8, 12, 16, 24. El se schimbă prin modificarea înclinaţiei uneia din jumătăţile oglinzii O_3.

1. Determinarea pierderii de lumină la trecerea prin fereastră

Străbătînd de mai multe ori celula de iradiere, lumina folosită pentru analiza speciilor formate prin iradiere îşi pierde din intensitate prin absorbţie şi reflexie. O problemă de interes practic este şi aceea să se determine fracţia de lumină ce se pierde la o singură trecere prin fereastră. Dacă se notează cu

I_0 intensitatea luminii înainte de trecere prin prima fereastră şi cu I' după ce a trecut, atunci există relaţia:

$$I' = I_0 x \tag{1}$$

unde x este fracţia de lumină pierdută.

Pentru a doua fereastră este valabilă o relaţie similară cu (1):

$$I'' = I'x' \tag{2}$$

În cazul particular a 12 respectiv 8 treceri ale luminii analizoare ecuaţiile (1) şi (2) devin:

$$I' = x_1^{24} I_0; \quad I'' = x_1'^{48} I_0 \tag{3}$$

$$I' = x_2^{16} I_0; \quad I'' = x_2'^{32} I_0 \tag{4}$$

Notînd cu A, A' şi A'' transmisibilităţile filmelor şi cu S_0, S', S'' înegririle pentru cele trei situaţii: fără fereastră, o singură şi două ferestre, putem scrie:

$$I_0 \sim S_0 = l_g \frac{A_0}{A} \tag{5}$$

$$I' \sim S' = l_g \frac{A_0}{A'} \tag{6}$$

$$I'' \sim S'' = l_g \frac{A_0}{A''}. \tag{7}$$

În relaţiile de mai sus A_0 reprezintă transmisibilitatea maximă. Datele experimentale ne conduc la următoarele rezultate

$$S_0 = 1{,}187; \quad S' = 0{,}732, \quad S'' = 0{,}346$$

Se obţine pentru 12 treceri $x_1 = 0{,}975$, $x_1' = 0{,}975$ iar pentru 8 treceri $x_2 = 0{,}987$, $x_2' = 0{,}983$.

Din cele prezentate conchidem că $x_1 = x_1'$; $x_2 = x_2'$ x_1, $x_1' < x_2$, x_2' şi că în general pierderea de lumină la o singură trecere este $< 2\%$.

2. Verificarea legii Lambert-Beer

S-au înregistrat spectrele pentru 4, 8, 12 treceri ale luminii analizoare. Rezultatele obţinute reprezintă media a cinci măsurători. Notînd cu S_4, S_8, S_{12} înegririle corespunzătoare pentru 4, 8 şi 12 treceri ale luminii analizoare, ar trebui să se verifice relaţia (8), în cazul respectării legii Lambert-Beer.

$$\frac{S_4}{3} = \frac{S_8}{2} = S_{12} \tag{8}$$

Noi am obţinut următoarele rezultate experimentale:

$$S_4 = 1{,}43; \qquad S_8 = 0{,}95; \qquad S_{12} = 0{,}4$$

Prin urmare relaţia (8) devine:

$$\frac{S_4}{3} = \frac{S_2}{2} \neq S_{12}$$

Rezultă că în condiţii determinate, numărul de treceri nu poate fi oricît mărit, el fiind limitat de respectarea legii Lambert-Beer.

În cazul nostru numărul maxim de treceri fiind 8.

3. Radioliza în impuls a vaporilor de $(CH_3)_3SiN_3$

Radicalul N_3 a fost observat pentru prima dată de Thrush[2] în fotoliza fulger a HN_3. El a obţinut pe lîngă spectreîe NH şi NH_2 şi o bandă de absorbţie difuză la 2700 A°, care o atribuie radicalului N_3.

Într-o lucrare recentă Franken, Perner şi Boznali[3] semnalează prezenţa acestui radical în radioliza în impuls a azidelor.

Noi am pus în evidenţă acest radical făcînd radioliza vaporilor de $(CH_3)_3SiN_3$. În fig. 2 se poate vedea spectrul de absorbţie al radicalului N_3 înregistrat peste spectrul Fe.

Transmisibilitatea filmelor corespunzînd absorbţiei acestui radical obţinută pentru 8 treceri este dată în fig. 3 în care: (a) reprezintă spectrul obţinut fără puls de electroni iar (b), (c) şi (d) spectrele înregistrate după 5, 10 şi 40 μsec întîrziere între pulsul de electroni şi lumina analizoare.

Din figură se constată că la 40 μ sec întîrziere concentraţia radicalului N_3 a scăzut foarte mult, ceea ce indică dispariţia lui în acest interval de timp. Conchidem astfel că, durata medie de viaţă a radicalului N_3 este de aproximativ 50 μ sec.

Reacţiile posibile ce au loc sînt:

$$A \xrightarrow{e} A^*$$

$$A^* + (CH_3)_3SiN_3 \rightarrow [(CH_3)_3SiN_3]^* + A$$

$$[(CH_3)_3SiN_3]^* \rightarrow (CH_3)_3Si + N_3$$

$$(CH_3)_3Si + (CH_3)_3Si \rightarrow (CH_3)_3Si - Si(CH_3)_3$$

$$n(CH_3)_3Si \rightarrow \text{Produşi}$$

$$2N_3 \rightarrow 3N$$

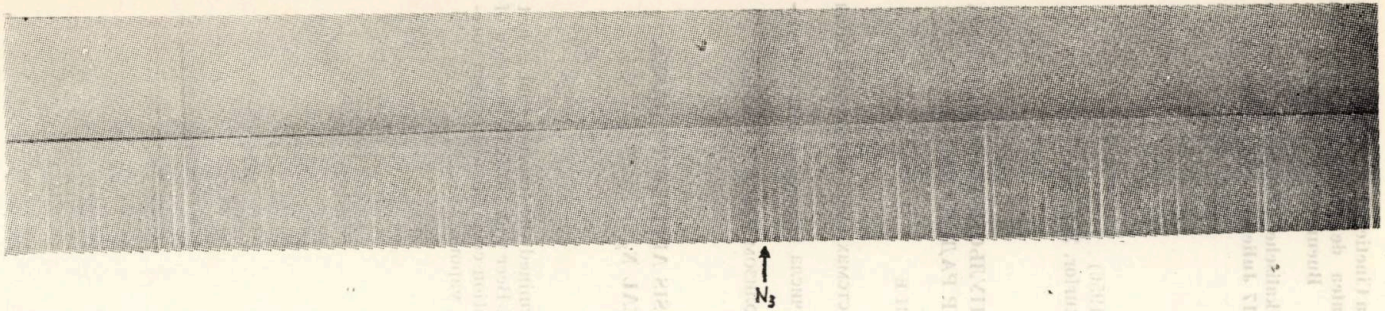


Fig. 2. Absorbţia radicalului N_3

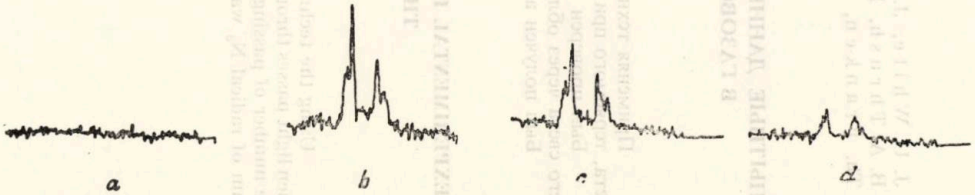


Fig. 3. Spectrul de absorbţie al radicalului N_3.

1-XI-1971

Catedra de Teoria Cinetică a materiei şi cinetică chimică. Facultatea de Chimie, Universitatea Bucureşti

Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage, 517 Julich

BIBLIOGRAFIE

1. J. U. White, J. Opt. Soc. Am. 32, 285 (1942)
2. B. A. Thrush, Proc. Roy. Soc. (London) Ser A 235, 143 (1956)
3. Th. Franken, D. Perner şi M.W. Bosnali, Z. Naturfor. 25a, 151 (1970)

ОПЫТНЫЕ ДАННЫЕ, ПОЛУЧЕННЫЕ ТЕХНИКОЙ ИМПУЛЬСНОГО РАДИОЛИЗА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ. АБСОРБЦИОННЫЙ СПЕКТР РАДИКАЛА N_3

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Применяя технику импульсного радиолиза в газовых системах была определена доля света, теряемого при переходе через кварцевое окно.

Был проверен закон Ламберта-Беера в зависимости от числа переходов анализирующего света через облучаемую ячейку.

Был получен абсорбционный спектр радикала N_3 радиолизом паров $(CH)_3Si_3N_3$.

EXPERIMENTAL DATA OBTAINED BY PULSES RADIOLYSIS APPLIED TO GASES. THE ABSORBTION SPECTRUM OF RADICAL N_3

ABSTRACT

Using the technique of pulse radiolysis for gases, we determined the fraction that is lost when light passes through a quartz window. The law of Lambert-Beer was verified, function of the number of passings of the analysing light through the irradiation cell. The absorbtion spectrum of radical N_3 was obtained by the radiolysis of $(CH_3)_3SiN_3$ vapour

INFLUENȚA SOLVENTULUI ASUPRA STABILITĂȚII COMBINAȚIILOR COMPLEXE

III. Complecșii fierului cu acidul sulfosalicilic în soluție metanol-apă 40%

GR. POPA și E. DĂSCĂLESCU

În lucrarea de față sînt studiați complecșii fierului trivalent cu acidul sulfosalicilic în soluție metanol-apă 40% folosindu-se metoda spectrofotometrică a punctelor isosbestice.

Conținutul de metanol al soluției aduce numai o influență asupra stabilității combinațiilor complexe, acestea devenind mai stabile în soluția metanolică. Mărirea stabilității complecșilor de fier trivalent cu acidul sulfosalicilic, în soluție metanol-apă mărește sensibilitatea metodei de dozare spectrofotometrică a fierului.

În literatura de specialitate se găsesc date referitoare la studiul sistemului Fe(III)-acid sulfosalicilic în soluție apoasă [1—4].

În lucrarea de față s-a studiat sistemul Fe(III)-acid sulfo-salicilic în mediu parțial apos (metanol-apă 40%) folosindu-se metoda spectrofotometrică a punctelor isosbestice.

Notînd cu B, cationul metalic (ionul de fier trivalent) și cu A ligandul (acidul sulfosalicilic), se pot scrie echilibrele:

$$B + nA \rightleftarrows BA_n \tag{1}$$

caracterizate de constantele succesive de stabilitate $K_1 \ldots K_n$.

$$K_n = \frac{[BA_n]}{[BA_{n-1}] \cdot a} \tag{2}$$

în care a este concentrația la echilibru a ligandului.

Pentru sistemul Fe(III)-acid sulfosalicilic n este cuprins între 1 și 3. Studiul acestor tipuri de complecși se face în mod general, folosind relația fundamentală:

$$\overline{E} = \frac{E - \varepsilon_A \cdot a}{B} = \frac{\sum_{o}^{N} \varepsilon_n \beta_n a^n}{\sum_{o}^{N} \beta_n \cdot a^n} \tag{3}$$

în care $\overline{E}$ este extincţia relativă a soluţiei, ε_n coeficienţii molari de extincţie ai complecşilor din soluţie, ε_A coeficientul molar de extincţie al ligandului care este zero, în cazul de faţă, deoarece este incolor şi relaţia (3) ia forma:

$$\overline{E} = \frac{E}{B} = \frac{\sum_{o}^{N} \varepsilon_n \beta_n a^n}{\sum_{o}^{N} \beta_n a^n} \tag{4}$$

Pentru sistemul studiat, cazul formării a trei complecşi, ecuaţia (4) conţine şase necunoscute, trei constante totale de stabilitate β_1, β_2, β_3 şi trei coeficienţi molari de extincţie ε_1, ε_2, şi ε_3. Evident această cale de rezolvare a problemei este greoaie şi cere un număr apreciabil de date experimentale. În studiul unor astfel de complecşi, apare deosebit de util, considerarea spectrelor de absorbţie cu puncte isosbestice care să permită alegerea condiţiilor experimentale pentru studierea succesivă a fiecărui complex format în proporţie predominantă.

În cazul acestui sistem s-au menţinut constante cele două concentraţii totale de B şi A şi s-a folosit ca unic parametru, pH-ul soluţiei înlocuind astfel necesitatea de a determina alături de extincţiile soluţiilor şi concentraţia liberă de ligand necesară rezolvării ecuaţiei, cu determinarea pH-ului care se face cu mai multă uşurinţă şi precizie.

Posibilitatea folosirii pH-ului ca parametru variabil se explică prin aceea că atît concentraţia cationului central cît şi a anionului de ligand sînt influenţate de concentraţia ionilor de hidrogen în soluţie, datorită echilibrelor de tip:

$$B + 2H_2O \leftrightarrows BOH + H_3O^+ \tag{5}$$

$$AH + H_2O \rightleftarrows A + H_3O^+ \tag{6}$$

Aceste echilibre sînt competitive cu echilibrul (1) prin intermediul ionilor de hidrogen. Cunoscînd constantele de tip (5) şi (6) şi concentraţiile totale B şi A, măsurarea pH-ului permite şi calculul concentraţiilor de B şi A susceptibile de complexare prin echilibrul (1). Funcţiile de pH care ţin seama de constantele de echilibrelor (5) şi (6) sînt [5]:

$$\psi(pH) = 1 + \beta_{HO} \cdot [HO^-] \tag{7}$$

$$\psi'(pH) = 1 + \beta_H \cdot [H_3O^+] \tag{8}$$

în care β_{HO} este constanta de stabilitate a hidroxocomplexului şi β_H, constanta de stabilitate a complexului protonic.

Trasînd spectrele de absorbţie a unor soluţii care conţin concentraţii constante din B şi A, dar la diferite concentraţii ale ionilor de hidrogen se obţin fascicole de spectre care se intersectează în puncte isosbestice caracteristice fiecărui echilibru succesiv în parte (fig. 1). Sînt delimitate astfel domeniile de pH în care se formează fiecare din complexii succesivi înmplicaţi în sistem.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

S-au măsurat spectrele de absorbție în vizibil pentru o serie de soluții în care concentrația totală în fier trivalent a fost de 1,07 10^{-4} mol. l^{-1} și a acidului sulfosalicilic 2.10^{-3} mol. l^{-1}. Tăria ionică a fost constantă și egală cu $\mu = 0{,}1$ (KNO_3).

În fig. 1 se observă că, fascicolul de spectre obținut pentru un domeniu de pH cuprins între 2,80 și 4,50 se intersectează într-un punct isosbestic la $\lambda_i = 549$ nm și caracterizează echilibrul dintre ionii complecși Fe (sulfosal)$^+$ și Fe(sulfosal)$_2$.

Al doilea fascicol de spectre obținut pentru un domeniu de pH cuprins între 6,40 și 7,30 se intersectează într-un alt punct isosbestic la $\lambda_i = 459$ nm care caracterizează echilibrul dintre complecși Fe(sulfosal)$_2^-$ și Fe(sulfosal)$_3^{3-}$. Banda de absorbție cu un maxim la 512 nm corespunde ionului complex Fe(sulfosal)$^+$, cea de la 464 nm ionului complex Fe(sulfosal)$_2^-$, iar maximul de absorbție de la 427 nm ionului Fe(sulfosal)$_3^{3-}$.

În studiul complecșilor fierului cu acidul sulfosalicilic s-a ținut seama de hidroliza ionului feric trivalent în soluție metanol-apă (pK = 1,77 $\pm$ 0,05) [6].

La pH-uri mici, cînd se formează practic numai primul complex, la tărie ionică și temperatură constantă, constanta de stabilitate este dată de relația [5]:

$$K_1 = \frac{[H_3O^+]_1^2\, \psi(pH_1) - R_{(2,1)}\, [H_3O^+]_2^2\, \psi\,(pH_2)}{(R_{(2,1)} - 1)\ A} \tag{9}$$

iar coeficientul molar de extincție:

$$\varepsilon_{\lambda_1} = \frac{[H_3O^+]_1^2\, \psi(pH_1) - R_{(2,1)}\, [H_3O^+]_2^2\, \psi(pH_2)}{[H_3O^+]_1^2\, \psi(pH_1) - R_{(2,1)}\, [H_3O^+]_2^2\, \psi(pH_2)} \cdot \frac{E_2}{B} \tag{10}$$

Odată cu creșterea pH-ului, cantitatea de ioni de fier trivalent este complexată, astfel că hidroliza ionului de fier numai intervine, deci în relațiile care dau valorile constantelor K_2 și K_3, funcția care dă seama de hidroliza ionului feric numai intervine.

În domeniul de pH cuprins între 2,80 și 4,50 primul complex se găsește în echilibru cu cel de al doilea. Extincția în acest caz este:

$$E = \varepsilon_1 [BA] + \varepsilon_2\, [BA_2] \tag{11}$$

iar constanta K_2 este dată de relația:

$$K_2 = \frac{[H_3O^+]_1^2 - R_{(2,1)}\, [H_3O^+]_2^2}{(R_{(2,1)} - 1)\ C_2^2} \tag{12}$$

în care:

$$\begin{aligned} C_2 &= A - B \\ \Delta_2 &= E - \varepsilon_1 B \\ R_{(2,1)} &= \frac{\Delta_{2,1}}{\Delta_{2,1}} \end{aligned} \tag{13}$$

şi coeficientul molar de extincţie este:

$$\varepsilon_{\lambda_2} = \frac{[H_3O^+]_1^2 - [H_3O^+]_2^2}{[H_3O^+]_1^2 - R_{(2,1)}\,[H_3O^+]_2^2} \cdot \frac{E_2}{B} + \varepsilon_{\lambda_1} \tag{14}$$

Un alt echilibru există în domeniul de pH cuprins între 6,40 şi 7,30 între ionii complecşi $Fe(sulfosal)_2^-$ şi $Fe(sulfosal)_3^{3-}$.

Constanta K_3 se determină cu ajutorul relaţiei:

$$K_3 = \frac{[H_3O^+]_1^2 - R_{(2,1)}\,[H_3O^+]_2^2}{(R_{(2,1)} - 1)\,C_3^2} \tag{15}$$

unde:

$$C_3 = A - 2B \tag{16}$$

$$\Delta_3 = E - \varepsilon_2 B$$

$$R_{(2,1)} = \frac{\Delta_{3,2}}{\Delta_{3,1}}$$

iar coeficientul molar de extincţie este:

$$\varepsilon_{\lambda_3} = \varepsilon_{\lambda_2} + \frac{[H_3O^+]_1^2 - [H_3O^+]_2^2}{[H_3O^+]_1^2 - R_{(2,1)}\,[H_3O^+]_2^2} \cdot \frac{E_2}{B} \tag{17}$$

În tabelele 1,2 şi 3 sînt date, datele experimentale şi rezultatele obţinute la determinarea constantelor de stabilitate pentru complecşii sulfosalicilici în soluţie metanol-apă 40%.

Tabelul nr. 1

Datele experimentale, datele intermediare de calcul şi rezultatele obţinute pentru ionul complex Fe (sulfosal)$^+$ în soluţie metanol-apă.

pH	$[H_3O^+]$	E_{460}	ψ(pH)	R_{460}	$\lg K_1$	$\lg K_{1\,mediu}$	$\varepsilon_{460}(1)$
1,05	$8{,}92\ 10^{-2}$	0,116	1,191	$R_{(2,1)} = 1{,}577$	3,71		
1,40	$3{,}99\ 10^{-2}$	0,183	1,183	$R_{(3,1)} = 1{,}827$	3,72		
1,80	$1{,}59\ 10^{-2}$	0,212	2,069	$R_{(3,2)} = 1{,}158$	3,73	$3{,}70 \pm 0{,}03$	2085/mol · cm
2,80	$1{,}59\ 10^{-3}$	0,234	11,691	$R_{(4,1)} = 2{,}017$	3,67		

Tabelul nr. 2

Datele experimentale, datele intermediare de calcul şi rezultatele obţinute pentru ionul complex Fe(sulfosal)$_2$ în soluţie metanol-apă.

pH	$[H_3O^+]$	E_{460}	R_{460}	$\lg K_2$	$\lg K_{2\,mediu}$	$\varepsilon_{460}(2)$
3,41	$2{,}82\ 10^{-4}$	0,455	$R_{(2,1)} = 1{,}3516$	—0,52		
4,00	$1{,}00\ 10^{-4}$	0,615	$R_{(3,1)} = 1{,}4945$	—0,66	$-0{,}58 \pm 0{,}08$	3960/mol · cm
4,50	$3{,}17\ 10^{-5}$	0,680	$R_{(3,2)} = 1{,}1056$	—0,57		

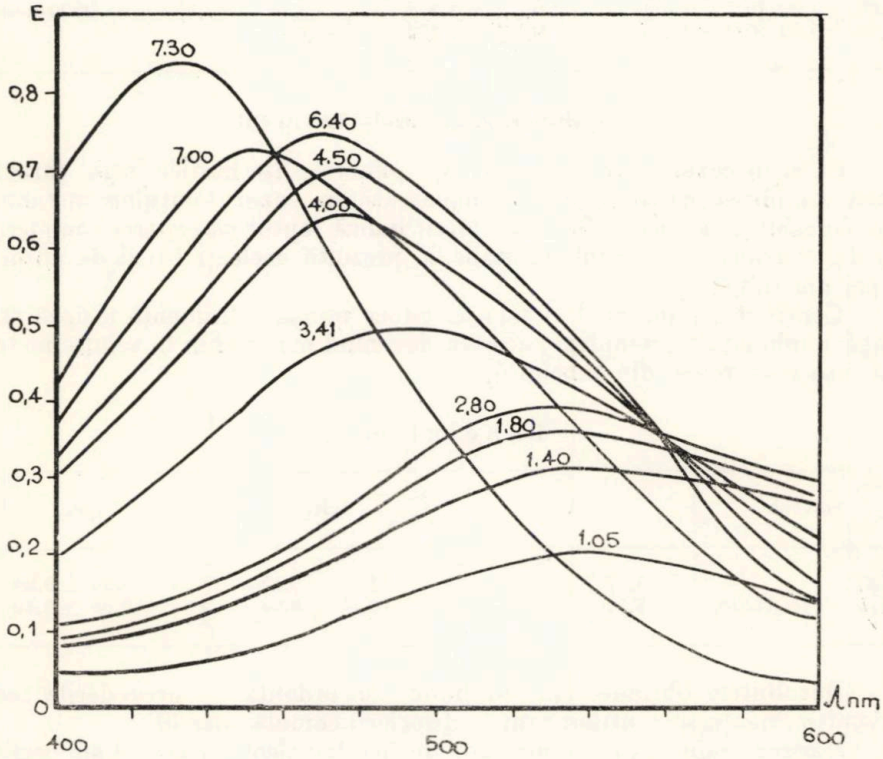


Fig. 1. Spectrele de absorbţie, la diferite valori ale pH-ului pentru complecşii feri-sulfosalicilici în soluţie metanol-apă 40%.

$[Fe^{3+}]_t = 1{,}07\ 10^{-4}$ mol l^{-1}; $[A]_t = 2.10^{-3}$ mol l^{-1}; $\mu = 0{,}1$ $t = 25 \pm 0{,}5°C$

Tabelul nr. 3

Datele experimentale, datele intermediare de calcul şi rezultatele obţinute pentru ionul complex Fe (sulfosal)$_3^{3-}$ în soluţie metanol-apă.

pH	$[H_3O^+]$	E_{460}	R_{460}	lgK_3	lgK_{3medii}	$\varepsilon_{460}(3)$
6,40	3,99 10^{-7}	0,650	$R_{(2,1)}$ = 1,089	—3,75		
7,00	1,00 10^{-7}	0,708	$R_{(3,1)}$ = 1,276	—3,99	—3,85 ± 0,10	2800/mol · cm
7,30	5,02 10^{-8}	0,830	$R_{(3,2)}$ = 1,172	—3,81		

INTERPRETAREA REZULTATELOR

Ca şi în cazul altor studii [7, 8], punctele isosbestice care caracterizează echilibrele existente nu se deplasează în cazul soluţiilor metanolice, faţă de soluţiile apoase [3]. Acest lucru indică faptul că cei trei complecşi ai fierului trivalent cu acidul sulfosalicilic prezintă aceleaşi benzi de absorbţie în cei doi solvenţi.

Conţinutul în metanol al soluţiei aduce numai o influenţă asupra stabilităţii combinaţiilor complexe, acestea devenind mai stabili în soluţie metanolică, aşa cum reiese din tabelul 4.

Tabelul nr. 4

Solvent	lgK_1	lgK_2	lgK_3
H_2O	3,28 ± 0,05	—1,00 ± 0,15	—4,90 ± 0,20
H_2O — MeOH40%	3,70 ± 0,03	—0,58 ± 0,08	—3,85 ± 0,10

Rezultatele obţinute sînt în bună concordanţă cu prevederile teoriei privind influenţa solventului asupra disocierii complecşilor [9].

Mărirea stabilităţii complecşilor de fier trivalent cu acidul sulfosalicilic în soluţie metanol-apă, măreşte sensibilitatea metodei de dozare spectrofotometrică a fierului.

10-I-1972

Catedra de Chimie analitică

BIBLIOGRAFIE

1. R. K. Nanda, S. Aditya., J. Indian Chem. Soc., *34*, 577 (1957).
2. A. Agren., Acta Chem. Scand., *8*, 266 (1954).
3. L. Vareille., Bull. Soc. Chim. France 872 (1955).
4. J. C. Colleter., Ann. Chim. (France), *5*, 415 (1960).
5. Gr. Popa, E. Dăscălescu., „Teză de doctorat „Universitatea Bucureşti 1971.

6. Gr. Popa, C. Luca, E. Dăscălescu-Iosif., Z. Phys. Chem. *222*, 49 (1963).
7. Gr. Popa, C. Luca, E. Iosif, Analele Univ. Bucureşti *35*, 45 (1962).
8. Gr. Popa, E. Iosif, C. Luca., Analele Univ. Bucureşti *41*, 75 (1963).
9. R. Reynaud., Bull. Soc. Chim. France., *12*, 4605, 4597 (1967).

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ

III. Комплексы железа с сульдфосалициловой кислотой в растворе метанол-воды 40%

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В этом работе исследуются комплексы тривалентного железа с сульфосалициловой кислотой в растворе метанол-воды 40%.

Содержание метанола в растворе, влияет только на стабильность комплексов. Они являются более стабильными чем в водородном растворе.

Чем больше стабильность комплексов тривалентного железа с сульфосалициловой кислотой, тем больше чувствительность спектрофотометрического метода для определения железа.

SOLVENT INFLUENCE ON THE STABILITY OF COMPLEX COMPOUNDS

III Iron (III) Complexes with Sulphosalycilic Acid in 40 % Methanol-water Solution

ABSTRACT

In the present paper the system Fe^{3+} — sulphosalycilic acid is studied by means of absorbtion spectra with isosbestic points.

The isosbestic points and the maximum of the absorbtion band in the diagram E—ψ (pH) exhibit no variation.

The stability of the considered complex combinations is higher in methanol-water solutions; the same phenomenon occurs in the case of other complex combinations.

The increased stability of the studied complexes in methanol-water improves the sensibility of the method of quantitative determination of Iron by sulphosalycilic acid.

COORDINATION COMPOUNDS WITH METAL-METAL BONDS

II. Coordination compounds with cobalt-tin bonds

MARIA BREZEANU and LUMINIŢA PATRON

There is characterized, by elementary chemical analysis, electronic and ir spectra, electrical conductivities, another series of coordination compounds with Co-Sn bonds with general formula: $(NH_4)_2$ $[Co(SnCl_3)_nCl_{4-n}]$ (where n = 1,2). All these compounds exist as three modification of varied colours: pink, blue and green. On the basis of electronic spectra we assigned an octahedral configuration to the pink modification, while a tetrahedral one was assigned to the blue and green modification.

In a previous paper (1), we have pointed out the results obtained while studying the system $CoCl_2-SnCl_2$-en. With a view to establish the contribution of the non-coordinated ion to the compounds which are forming within these systems, we have carried on the study of the system $CoCl_2-SnCl_2-NH_3$.

The results point both to the analogies and to the differences in the behaviour of the two systems. We have succeeded in characterizing a series of complex compounds with general formula:

$$(NH_4)_2\,[Co(SnCl_3)_nCl_{4-n}] \qquad (n = 1,\ 2)$$

as well as the compound:

$$(NH_4)_2\,[Co(SnCl_3)_2Cl_2\,(dioxane)_2]$$

The complexes have been characterized by elementary chemical analysis, electronic and ir spectra, electrical conductivities.

RESULTS AND DISCUSSIONS

We have carried out the synthesis of these compounds in various conditions as regards the $CoCl_2-SnCl_2$ ratio, in order to establish the nature of species, which can possibly form in the system $CoCl_2-SnCl_2-NH_3$.

Thus, from a HCl a 5M solution, by varying the $CoCl_2-SnCl_2$ ratio from 1 : 1 to 1 : 10, we have succeeded in isolating only two complex compounds represented by the general formula:

$$(NH_4)_2\,[Co(SnCl_3)_nCl_{4-n}] \qquad (n = 1,\ 2)$$

It should be noticed that the maximum number of $SnCl_3^-$ groupings which might be bound in the coordination sphere in this case is two, even in the presence of a great excess of $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (the $CoCl_2 : SnCl_2$ ratio 1 : 10). Such compounds are similar to those obtained in the system $CoCl_2-SnCl_2$-en by their property to exist as three differently coloured modifications i.e.: pink, blue, and green. On the basis of electronic spectra, we have assigned, to the pink modification an octahedral structure, whereas to the blue and green modification a tetrahedral one.

The three modifications of each of the compounds obtained in the system $CoCl_2-SnCl_2$-en are, all of them, corresponding to the same composition. Unlike, these, the modifications of the complexes obtained in the system $CoCl_2-SnCl_2-NH_3$ are differing by their composition:

$$(NH_4)_2\,[Co(SnCl_3)_n\,Cl_{4-n}(H_2O)_2] \qquad (n = 1,\ 2) - \text{pink}$$

$$(NH_4)_2\,[Co(SnCl_3)_n\,Cl_{4-n}] \qquad (n = 1,\ 2)\text{-blue, green}$$

Furthermore, in all pink modifications, the two water molecules are axially located, in a tegtragonally-distorted octahedral configuration, as shown by the electronic spectra. Another evidence is brought by the fact that the removal of the two water molecules (on heating to 105°C) brings about the conversion from the pink to the blue modification (octahedral-tetrahedral). However the conversion from the blue to the green modification occurs with no weight variation. For each of these compounds, the pink modification stands for the stable species in aqueous solution. The following conversion occurs in solid state (tab. 1):

$$\text{pink} \xrightarrow{105^\circ} \text{blue} \xrightarrow{225^\circ} \text{green}$$

Table nr. 1

	Compound	Colour	Behaviour by heating	Probable structure
I	$(NH_4)_2\,[Co(SnCl_3)_2Cl_2(H_2O)_2]$	pink	It becomes blue to 105°	octahedral
II	$(NH_4)_2\,[Co(SnCl_3)_2Cl_2]$	blue	It becomes green to 225°	tetrahedral
III	$(NH_4)_2\,[Co(SnCl_3)_2Cl_2]$	green	—	tetrahedral
IV	$(NH_4)_2\,[Co(SnCl_3)Cl_3(H_2O)_2]$	pink	It becomes blue to 105°	octahedral
V	$(NH_4)_2\,[Co(SnCl_3)Cl_3)]$	blue	It becomes green to 225°	tetrahedral
VI	$(NH_4)_2\,[Co(SnCl_3)Cl_3]$	green	—	tetrahedral
VII	$(NH_4)_2\,[Co(SnCl_3)_2Cl_2\,(diox)_2]$	light—-pink	—	octahedral

In order to obtain additional information on the structural lability of the complexes, we have followed their behaviour is several solvents.

Thus in benzene, toluene, carbon tetrachloride the pink and blue modifications does not undergo any change and are found as such after the evaporation of the solvent.

By dioxane treatment, the pink modification $(NH_4)_2[Co(SnCl_3)_2Cl_2(H_2O)_2]$ and the blue modification $(NH_4)_2$ $[Co(SnCl_3)_2Cl_2]$ immediatly lead to a light-pink compound with the following composition $(NH_4)_2$ $[Co(SnCl_3)_2Cl_2$ (dioxane)$_2$]. On the basis of electronic spectra an octahedral structure has been assigned to this compound.

The fact that, in such complexes, the dioxane may act as ligand is very likely accounted for by a smaller filling up around the metalic ion (determined by the smaller volume of the ligands).

This behaviour confirms the hypothesis set forth by us, for the com. pounds $(enH)_2$ $[Co(SnCl_3)_4]$ for which (due to the great volume of the ligands subsequent to the dioxane treatment), only a tetrahedral structure is stabilizing.

On dioxane treatment, the green modification does not undergo any change and is found as such after the evaporation of the solvent. We interpreted this behaviour as an argument supporting the existence of a crystalline lattice much more compact and which does not allow the penetration of dioxane.

Electronic spectra

By examining the electronic spectra of the pink modifications of the series $(NH_4)_2$ $[Co(SnCl_3)_nCl_{4-n}(H_2O)_2]$ (n = 1, 2) (Fig. 1) we concluded that an octahedral structure is the most likely one. The band appearing in the domain of great wavelengths (about 1150 nm) is assigned to the transition $^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, while that at 540 nm to the transition $^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ (P).

As noticed, the spectra are to a great extent similar, as regards the position of their bands, but differ by their intensity. This distinction may be explained by means of the hyperchromic series of Yamada and Tsuchida (2).

Subsequent to the examination of the electronic spectra of the blue and green modifications from the series $(NH_4)_2$ $[Co(SnCl_3)_nCl_{4-n}]$, we have assigned to all these compounds a tetrahedral configuration (Fig. 2).

The spectra of these complexes, generally very analogous, are differing, like the spectra of the pink modifications, by the relative intensity of the main band.

ir Sepctra

We have recorded the ir spectra of the pink modification $(NH_4)_2$ $[Co(SnCl_3)_2Cl_2(H_2O)_2]$ and those of the blue modification $(NH_4)_2$ $[Co(SnCl_3)_2Cl_2]$. On the basis of literature data, we have assigned the strong band appearing in the spectrum of these compounds at about 330 cm^{-1}, to the valence vibration frequency of the σ - bonded $SnCl_3^-$ ion (3).

Electrical conductivities

With a view of confirming the formulation assigned to the complexes under consideration, we have determined their molar conductivities, by using

DMF as solvent. The data listed in table 2, fully agree with the formulations

Table nr. 2

Compound	Colour	Solvent DMF	Nature of the electr.
$(NH_4)_2[Co(SnCl_3)_2Cl_2(H_2O)_2]$	pink → blue	130	2:1
$(NH_4)_2[Co(SnCl_3)_2Cl_2]$	blue	136	2:1
$(NH_4)_2[Co(SnCl_3)_2Cl_2]$	green	140	2:1

Sol · 10^{-3}M; in $cm^2/\Omega \cdot mol$

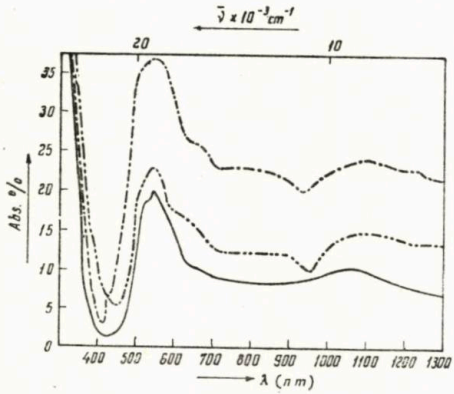


Fig. 1—The electronic spectra of compounds:

$(NH_4)_2$ $[Co(SnCl_3)_2Cl_2(H_2O)_2]$(—..—..),
$(NH_4)_2$ $[Co(SnCl_3)Cl_3(H_2O)_2]$ (—..—..) and
$(NH_4)_2$ $[Co(SnCl_3)_2Cl_2$ (dioxane)$_2]$(——)

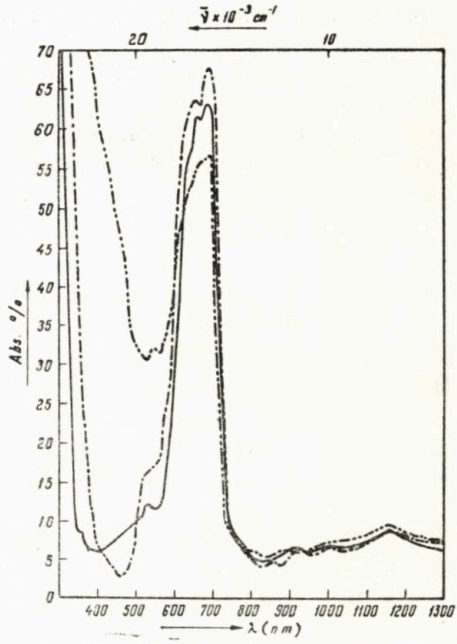


Fig. 2 — The electronic spectra of compounds:

(NH_4) $[Co(SnCl_3)_2Cl_2]$ blue (——),
$(NH_4)_2$ $[Co(SnCl_3)Cl_3]$ blue (—.—.) and
$(NH_4)_2$ $[Co(SnCl_3)_2Cl_2]$ green (—..—..)

EXPERIMENTAL

I. *Synthesis of compounds*

1.a. $(NH_4)_2$ $[Co(SnCl_3)_2Cl_2(H_2O)_2]$ — pink

0.8 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ are dissolved in 5 ml water, 3 ml conc. HCl and 4.5 g solid $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ are added. To this solution, we also add NH_3 dropwise

and under continuous stirring. A pink compound separates which is filtered after about 30 min. The complex is very stable in air and does not change its colour in time.

b. If we repeat the synthesis, varying the ratio $CoCl_2 : SnCl_2$ from 1 : 10 to 1 : 2 and keeping unchanged all the other conditions, we obtain the same compound.

Calculated :	Co%	9.02	Sn%	36.03	Cl%	43.05	N%	4.25
Found :		8.92		36.32		43.18		4.55

2. $(NH_4)_2\,[Co(SnCl_3)_2Cl_2]$ — blue

The pink $(NH_4)_2\,[Co(SnCl_3)_2Cl_2(H_2O)_2]$ heated to about 105°C becomes blue. It has been noticed a variation in weight corresponding to two water molecules.

Calculated :	Co%	9.46	Sn%	38.11	Cl%	45.55	N%	4.49
Found :		9.25		38.00		45.96		4.95
	H_2O%	5.79						
		5.73						

3. $(NH_4)_2\,[Co(SnCl_3)_2Cl_2]$ — green

By heating to about 225° of the blue modification $(NH_4)_2\,[Co(SnCl_3)_2Cl_2]$ leads to the obtaining of a green compound. This change is not accompanied by any variation in the weight.

4. $(NH_4)_2\,[Co(SnCl_3)Cl_3(H_2O)_2]$ — pink

0.8 g $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ are dissolved in 5 ml H_2O and 3 ml conc. HCl as well as 0.85 g solid $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ are added. Dropwise and under continuous stirring we then add NH_3.

A crystalline pink compound separates which is filtered off.

Calculated :	Co%	12.72	Sn%	25.65	Cl%	46.03	N%	6.05
Found :		12.58		25.59		46.12		6.12

5. $(NH_4)_2\,[Co(SnCl_3)\,Cl_3]$ — blue

The pink modification $(NH_4)_2\,[Co(SnCl_3)Cl_3\,(H_2O_2]$, heated to 105°C becomes blue. The change in colour is accompanied by a variation in weight corresponding to two water molecules.

Calculated :	Co%	13.81	Sn%	27.86	Cl%	49.92	N%	6.56
H_2O%	7.78							
	7.63							
Found :		13.79		27.75		49.80		6.34

6. $(NH_4)_2[Co(SnCl_3)Cl_3]$ — green

Heating to about 225°C of the blue modification $(NH_4)_2[Co(SnCl_3)Cl_3]$ leads to the obtaining of a green compound. No variation in weight has been noticed.

7. $(NH_4)_2[Co(SnCl_3)_2Cl_2(diox)_2]$

The pink modification $(NH_4)_2[Co(SnCl_3)_2Cl_2(H_2O)_2]$ and the blue modification $(NH_4)_2[Co(SnCl_2)_3Cl_2]$ left for 2 hrs. in dioxane becomes light-pink.

Calculated:	Co%	7.43	Sn%	29.96	Cl%	35.97	N%	3.53
Found:		7.64		30.03		36.24		3.76

II. *Electronic Spectra*

The electronic spectra were recorded at the room temperature using a spectrophotometer VSU_1, and as reference the magnesium oxide.

III. *ir Spectra*

The ir spectra have been recorded by using cesium iodide disk technique and a spectrophotometer UR 20.

IV. *Molecular conductivities*

The molecular conductivities have been recorded by using a Conductometer II (Czechoslovakia) with a unit cell with K = 0,52.

28 III 1972

Department of Inorganic Chemistry

REFERENCES

1. M. Brezeanu, L. Patron — preceed paper
2. C. E. Schäffer, J. Glerup—Proc. 9 Int. Conf. Coord. Chem. St. Moritz Bald Switz 1966
3. D. Gridenic — Proc. Chem. Soc. 305 (1961)

PHOSPHONIUM SALTS OF THE ELEMENTS Hg, Cd, Cu, Au

MARIA NEGOIU

The paper presents the preparation and analysis of some compounds of the form M $[HgJ_3]$, $M_2[HgJ_4]$, M $[CdJ_3]$, M_2 $[CdJ_4]$, M $[CuJ_2]$, M $[AuCl_4]$, where $M = [(C_6H_4CH_3)_3PCH_3]^+$. Measurements of magnetic susceptibility are carried out, as well as UV and visible absoption spectra. These are interpreted in the theory of the crystalline field by performing assignments to the bands assigned in the respective spectra.

In recent years the chemistry of "onium" compounds has developed due to their use as drugs, anesthetics, desinfectants, fungicides, growth-regulators of plants, detergents, flocculating agents a.s.o.

In a previous note (1) we have studied a complex combination "onium" containing Co(II) as central metallic ion.

The present paper deals with the synthesis and study of six new complex combinations of the phosphonium type of Hg(II), Cd(II), Cu(I) and Au(III).

RESULTS AND DISCUSSION

The literature (2) refers to four classes of quaternary iodomercurated complexes, with M univalent cations, such as :(I) tetraiodomercurated $M_2[HgJ_4]$; (II) triiodomercurated $M[HgJ_3]$; (III) pentaiodomercurated $M[Hg_2J_5]$;(IV) octaiodomercurated $M_2[Hg_3J_8]$.

It is a well-known fact the possibility of tetramethylammonium and tetramethylphosphonium cations to form complexes belonging to clases I—III, of the triphenylmethylarsonium cation to form complexes of the clases I and II and of the pyridinium cation to form complexes of the classes I, II and IV.

Two previously reported compounds (3), tetramethylammonium octa-iodotrimercurate (II) and pyridinium pentaiododimercurate could not be obtained.

Compounds $M[HgJ_3]$, $M_2[HgJ_4]$, $M[CdJ_3]$, $M_2[CdJ_4]$, $M[CuJ_2]$, where $M = [(CH_3C_6H_4)_3PCH_3]^+$ are diamagnetic in accordance with structure d^{10} of the ions Hg^{2+}, Cd^{2+} and Cu^+. The compound made up by Au (III) with the methyltritolylphosphonium iodide is also diamagnetic since it is a square plane d^8 compound with minimum spin, as we shall further see.

The UV and visible absorption spectra of the newly prepared compounds are presented in figs. 1 and 3. Figure 1 shows the electronic spectra of the ligand (1), as well as those of the complex combinations formed by this ligand

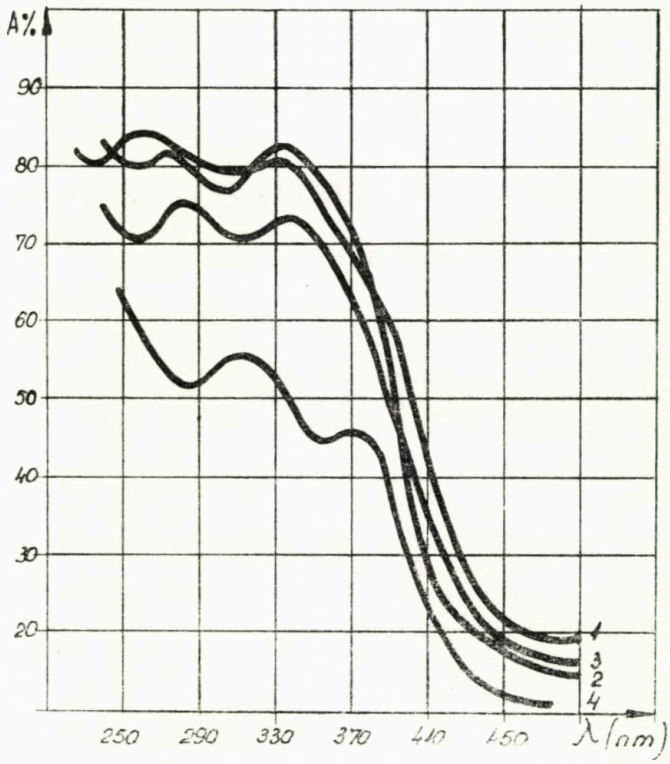


Fig. 1. The electronic spectra of compounds $[Tol_3PCH_3]I$ (1), $[Tol_3PCH_3]_2[HgI_4]$(2), $[Tol_3PCH_3][HgI_3]$ (3) and $[Tol_3PCH_3][CuI_2]$ (4)

with HgJ_2 (2,3) and CuJ (4). According to the theory of the crystalline field, that does not include visible absorption bands in the case of a d^{10} configuration, the compounds will have their bands located in the UV range and assigned to transitions in tritolylphosphine.

H.H. Jaffé and Orchin (4) report in the spectrum of some arylphosphines only one band in the 230—270 nm range.

Cullen and Hochstrasser (5) find, besides the main band, a secondary band at greater wavelengths. Our data also point to the presence of two bands, one more pronounced at approximately 250 nm and a shoulder at about 330 nm. The band at 250 nm has been assigned to a $n \rightarrow \pi^*$ transition that implies the excitation of one electron from the nonparticipating doublet of the phosphorus atom in an antibonding π orbital of the benzene nucleus.

According to the LCAO-MO picture, any $n \rightarrow \pi^*$ transition lies in the excitation of one electron from an antibonding orbital (orbital n) located to

the greatest extent on an atom from the molecule in an antibonding orbital, antisymmetrical to the reflexion in the molecule plane (orbital π) and extended over several atoms in the molecule (6). This type of transition is usually of rather reduced intensity due to the difference between spatial properties of orbitals n and π. In other words n and π do not possess simultaneously great amplitudes, either positive or negative, in any region of the space, since their lobes are differently directed. In solvents with great dielectric constant this band is shifted to smaller wavelengths thus in hydroxyl solvents the shift toward blue of the $n \rightarrow \pi^*$ transition may be accounted for by the existence of the hydrogen bond where n electrons are implied by the hydroxyl solvent.

This has been also confirmed by carrying out spectra in methanol and acetonitrile (fig. 2). We notice a shift of the maximum of the absorption band from 300 nm in acetonitrile, to 290 nm in metylalcohol.

By partially replacing the phenyl groups by strongly electronegative groups, the electronic doublet of the phosphorus atom will be, as in the case of polar solvents, less available to the conjugation interaction with the aromatic nucleus and the $n \rightarrow \pi^*$ band will be also shifted to blue, pointing to an increase in the transition energy.

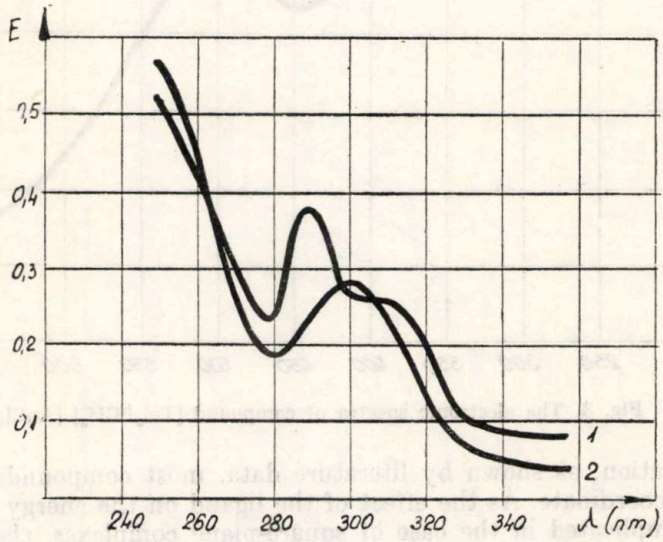


Fig. 2. The electronic spectra of $[Tol_3PCH_3][HgI_3]$ in methanol (1) and acetonitrile (2)

For methylsubstituted arylphosphines, the $n \rightarrow \pi^*$ transition is shifted to red, pointing, at the same time, to a greater conjugation interaction of the free doublet with the aromatic nucleus.

Therefore, both in the class of derivatives with phenyl groups partially replaced by more electronegative groups, and in the class of methylsubstituted derivatives at the aromatic nucleus, the nonparticipating electronic doublet of the phosphorus atom will be less available to the achievement of the coordinating bond than in triphenylphosphine.

Hence triphenylphosphine will exhibit in the arylphosphine series, the most pronounced donor properties and the most stable complex combinations.

The second band noticed by us, located about 330 nm, has been assigned to an electronic transition in the aromatic ring denoted $\pi \rightarrow \pi^*$.

The shift of both bands noticed in the spectrum of complex combinations prepared by us, is quoted as evidence for the forming bond P-Cu, P-Hg, P-Cd.

Fig. 3 shows the absorption spectrum of the compound formed between the quaternary iodide and the trivalent gold ion. Since we have an electronic

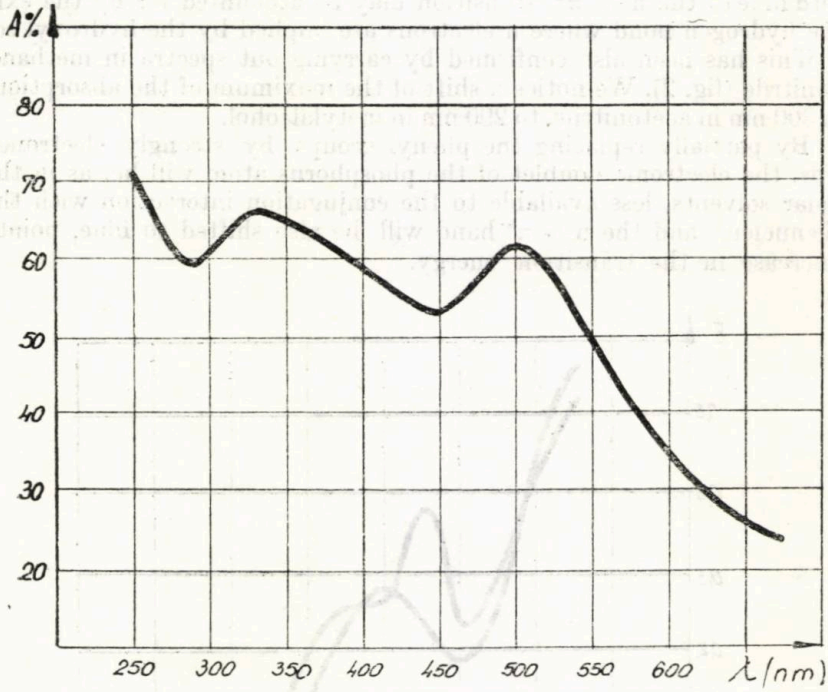


Fig. 3. The electronic spectra of compound $[Tol_3PCH_3]$ $[AuCl_4]$

d^8 configuration, as shown by literature data, most compounds are square-plane tetracoordinate. As the effect of the ligand on the energy of d orbitals is more complicated in the case of square-plane complexes, the assignment of bands noticed in their electronic spectra is a rather difficult problem (7), with respect to the assignment of bands from the electronic spectra of octahedral complexes. Despite all endeavours (7—14) the explanation of the square-plane molecules is still defective.

The order of energetic levels d has been first assumed (7) to be:

$$d_{z^2} < d_{xz},\ d_{yz} < d_{xy} < d_{x^2-y^2}$$

but calculations of molecular orbitals (9) and of dipole moment (8) have suggested, in most complexes, an order such as:

$$d_{xz},\ d_{yx} < d_{z^2} < d_{xy} < d_{x^2-y^2}$$

The method of the dipole moment implies purely electrostatical considerations using the metal-ligand bond and the strength of the ligand dipole as variable. The energy of molecular orbitals depends, among other factors, on the mixnig of atomic orbitals and it is directly proportional to the convering of the orbitals and inversely proportional to the coulomb energy. The ligand-ligand interactions have been also considered.

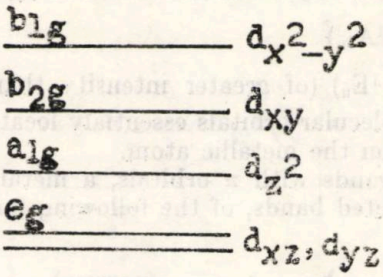


Fig. 4. Schematic representation of configuration d^8 in the D_{4h} symmetry.

For instance, with halogen ligand, orbitals d_{xz}, d_{yz} (e_g) and $d_{xy}(b_{2g})$ are antibonding orbitals. Assuming the molecules located in the xy plane, each d_{xz} and d_{yz} orbital interacts with two p_z orbitals of the halogen pair in trans-position, while orbitals d_{xy} interact with all four halogens using the orbitals $2p_x$ and $2p_y$. Since orbitals p are occupied, orbital d_{xy} will be located at an energy greater than the degenerate d pair d_{xz} and d_{yz}, as a consequence of their greater interaction (fig. 4).

D.S.Martin (11) has advanced the sequence (d_{z^2}), (d_{xz}, d_{yz}), (d_{xy}), ($d_{x^2-y^2}$) by studying the fine vibrational structure of the spectrum polarized at low temperatures. H. Busch and H. B. Gray (15) assume the orbital d_{z^2} as the most stable in the square-plane ion $[PtCl_4]^{2-}$, howeever it also looses its stability with respect to the d_{xz}, d_{yz} orbitals on replacing the halogen by amine, due to the different electronic character of these donors.

Subsequently we can anticipate three d-d allowed spin transitions at the three d levels of lower energy at the $d_{x^2-y^2}$ orbital unoccupied by electrons, i.e.

$$d_{xy}(b_{2g}) \rightarrow d_{x^2-y^2}(b_{1g}) \qquad E(^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g})$$

$$d_z^2(a_{1g}) \rightarrow d_{x^2-y^2}(b_{1g}) \qquad E(^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g})$$

$$d_{xz},\ d_{yz}(e_g) \rightarrow d_{x^2-y^2}(b_{1g}) \qquad E(^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g)$$

Three other spin forbidden simplet-triplet transitions of the following form could theoretically exist:

$$^1A_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$$

$$^1A_{1g} \rightarrow {}^3B_{1g}$$

$$^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_g$$

Such transitions are generally valid for every spin minimum d^8 systems, irrespective of the relative order of d orbitals, unless the unoccupied orbital, of highest energy, should be $d_{x^2-y^2}$.

In the D_{4h} symmetry bands with charge transfer ligand-metal or metal-ligand are also possible. Thus, the case of ligands without any system of π orbitals, the literature (9) mentions two allowed bands with charge-transfer, corresponding to the transitions of an electron from b_{2u} or e_u to b_{1g} of the form :

$b_{2u} \rightarrow b_{1g}$ $(^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u})$

$e_u \rightarrow b_{1g}$ $(^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u)$ (of greater intensity than the first one). These are transitions from molecular orbitals essentialy located on ligands, to molecular, orbitals located on the metallic atom.

In the case of ligands with π orbitals, a metal-ligand spectrum, with three more space-restricted bands, of the following form, would be characteristic :

$b_{2g} \rightarrow a_{2u}$ (narrow)

$a_{1g} \rightarrow a_{2u}$ (intermediate)

$e_g \rightarrow a_{2u}$ (wide)

These two types of charge transfer spectra, appearing in the case of the D_{4h} symmetry, due to the different number of bands (two separated by about 10,000 cm^{-1} of ligand-metal type and three bands of the type metal-ligand, such as in compounds with CN^-) are a valuable clue as to the choice of the ligand type used for complexing

In fig. 3 we notice two charge transfer bands of the compund $(AuCl_4)^-$ located at 30300 cm^{-1}. These bands appear at lower energies than for $(PtCl_4)^{2-}$ (9) complexes, denoting in this way, the weaker d-d bands, noticed in the case of platinum compounds and not identified in the spectrum of the compound prepared within the present paper.

The conductibility measurements carried out in dimethylformamide are listed in table 1. The data which fully agree with D.J. Philips (10) determinations, as noticed from the table, are an additional proof as to the formation of complex combinations of the type 1:1 or 2:1.

Table nr. 1

Molar conductibility in dimethylformamide.

Compound	Colour	m.p. °C	Molar conductibility $\Omega^{-1}mol^{-1}cm^2$ (DMF 25°C)	
			exp.	ref.
$[Tol_3PCH_3]_2$ $[HgI_4]$	white-yellow	209	135	135—175
$[Tol_3PCH_3]_2$ $[CdI_4]$	white	214	138	135—175
$[Tol_3PCH_3]$ $[AuCl_4]$	brown-red	142	73	70—80
$[Tol_3PCH_3]$ $[HgI_3]$	white-yellow	135	70	70—80
$[Tol_3PCH_3]$ $[CdI_3]$	white	204	79	70—80
$[Tol_3PCH_3]$ $[CuI_2]$	white-yellow	156	78	70—80

EXPERIMENTAL

Several intermediary stages have been necessary for the preparation of complexes. P-bromtoluene prepared by the Sandmayer reaction is converted, in the presence of phosphorus trichloride, into p-tritolylphosphine, which by further reacting with methyl iodide yields the quaternary iodide used as ligand by us.

Triiodomercurate (II) tritolylmethylphosphonium

$[(C_6H_4CH_3)_3PCH_3][HgJ_3]$ Stoichiometric amounts of mercury iodide and quaternary iodide is refluxed for 3 hrs in anhydrous ethyl alcohol. Needle-like big yellow crystals, m.p. 135° are obtained.

Tetraiodomercurate (II) ditritolylmethylphosphonium

$[(C_6H_4CH_3)_3PCH_3]_2\ [HgJ_4]$. Amounts corresponding to the ratio 2:1 of methyltritolylphosphonium iodide and mercury iodide, both in acetone, are mixed in the cold. The solvent is evaporated up to the beginning of crystallization of the yellow complex, with m.p. 209°C. Compounds of the form $[(C_6H_4CH_3)_3PCH_3]\ [Hg_2I_5]$ and $[(C_6H_4CH_3)_3PCH_3]_2\ [Hg_3I_8]$ correspond to the combination ratio quaternary iodide: mercury iodide of 1 : 2 and 2 : 3 respectively, and they have been obtained as gluey products. Extraction with acetone or absolute ethyl alcohol yields HgI_2 and triiododerivatine as to the following reactions:

$$M(Hg_2I_5) \rightarrow 2HgI_2 + M^+ + I^- \qquad M = [(C_6H_4CH_3)_3PCH_3]^+$$

$$M_2(Hg_3I_8) \rightarrow 3HgI_2 + 2M^+ + 2I^-$$

Triiodocadmiate (II) tritolylmethylphosphonium $[(C_6H_4CH_3)_3PCH_3]\ [CdI_3]$

Warm solutions containing 0.46 g CdI_2 and 0.56 g $[C_6H_4CH_3)_3PCH_3]I$ both in anhydrous ethyl alcohol are mixed by vigorous stirring. On cooling the compounds corresponding to the 1:1 ratio precipitate as white, glossy crystals, with m.p. 204°C.

Tetraiodocadmiate (II) di (tritolylmethylphosphonium)

$[(C_6H_4CH_3)_3PCH_3]_2\ [CdI_4]$. The compound is obtained by warm dissolving of the cadmium iodide and quaternary iodide in absolute ethyl alcohol. Solving gram amounts are those corresponding to the combination ratio CdI_2: $[(C_6H_4CH_3)_3\ PCH_3]I = 1:2$. Both solutions are warm mixed, and on cooling grecipitate a white crystalline product with melting point 214°C.

Diiodocuprate (II) tritolylmethylphosphonium.

$[(C_6H_4CH_3)_3\ PCH_3]\ [CuI_2]$ has been obtained by refluxing in anhydrous ethyl alcohol of stoichiometric amounts of methyl tritolylphosphonium iodide and cupru iodide (I). It shows as slightly yellow crystals with m. p. 156 °C

No compounds corresponding to other coordination numbers have been obtained.

Tetrachloroaurate (III) tritolylmethylphosphonium

$[(C_6H_4CH_3)_3\ PCH_3]\ [AuCl_4]$. The compound has been obtained from tetrachloroauric acid and quaternary iodide of methyltritolylphosphonium,

both in absolute ethyl alcohol. The solution is refluxed for 1 h. Beautiful glossy reddish crystals of $[C_6H_4CH_3)_3\ PCH_3]\ [AuCl_4]$ will precipitate after cooling, having m.p. 141—142°C.

Table nr. 2

Analitical data

Compound	C%		H%		I%		Cl%	
	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.
$[Tol_3PCH_3[\ [HgI_3]$	29,06	29,04	2,65	2,66	42,27	42,07	—	—
$[Tol_3PCH_3]_2\ [HgI_4]$	39,20	38,95	3,56	3,6	37,69	37,01	—	—
$[Tol_3PCH_3]\ [CuI_2]$	41,45	39,85	3,77	3,75	39,90	39,22	—	—
$[Tol_3PCH_3]\ [AuCl_4]$	40,12	39,84	3,64	3,60	—	—	21,58	21,09
$[Tol_3PCH_3]\ [CdI_3]$	32,52	32,09	2,95	2,84	46,86	46,52	—	—
$[Tol_3PCH_3]_2\ [CdI_4]$	41,99	41,82	3,81	3,77	40,33	40,01	—	—

All compounds have been purified by recrystallizations from absolute ethanol. The results of C, H and halogen analyses are present in table 2.

1 0-11-1972

Department of Inorganic chemistry

REFERENCES

1. P. Spacu, Maria Negoiu; Anal. Univ. Buc. *18*, (1), 21 (1969)
2. G.B. Deacon, B.O. West; J. Chem. Soc. 3929 (1961).
3. L. Datta, J. Amer. Chem. Soc. *35*, 949 (1913).
4. H. H. Jaffe, M. Orchin; *Theory and Applications of UV*.. Spectroscopy Wiley, N—Y 497 (1962).
5. W. R. Cullen, R. M. Hochstrasser, J. Mol. Spectroscopy *5*, 118 (1960).
6. J. W. Sidman, Chem. Rev. *58*, 689 (1958).
7. J. Chatt, G. A. Gamlen, L. E. Orgel, J. Chem. Soc. 487 (1958).
8. R. F. Fenske, D. S. Martin Jr., K. Anedenebrg, Inorg. Chem. *1*, 441 (1962).
9. H. B. Gray, C. J. Ballhausen, J. Chem. Soc. *85*, 260, (1963).
10. C. J. Ballhausen, N. Bjerrum, R. Dingle, K. Eriks. Inorg. Chem. *4*, 514 (1965).
11. D. S. Martin Jr., M. A. Tucker, A. J. Kassmn, Coord. Chem. Rev. *1*, 38, 44 (1968); Inorg. Chem. *4*, 1682 (1965); D. S. Martin Jr., C. A. Lenhard, Inorg. Chem, *3* 1368 (1964).
12. D. S. Martin Jr. M. A. Tucker, Inorg. Chem. *5*, 1298 (1966).
13. D. S. Martin Jr., J. G. Foss, M. E. Mc. Carville, M. A. Tucker; Inorg. Chem. *5*, 491 (1966).
14. P. Day, A. F. Orchard, A. J. Thompson, R. J. P. Williams; J. Chem. Phys *42*, 1973 (1965).
15. H. Busch, H. B. Gray; Inorg. Chem. *6*, 365 (1967).
16. D. J. Phillips, S. Y. Tyree Jr. ; J. Chem. Soc. *83*, 1806 (1961).

CONTRIBUȚII LA CHIMIA COORDINATIVĂ A MOLIBDENULUI

Partea III-a. Oxalați complecși ai molibdenului (V)

LUCIA ANTONESCU

Au fost obținuți oxalați complecși ai Mo(V) cu biguanide substituite de tipul: (R Big H)$_2$ [$Mo_2O_4(C_2O_4)_2$ $(H_2O)_2$] (unde R Big = N^1-p-clorfenil-N^5-isopropil-biguanida, N^1-p-clorfenil-biguanida și N^1-fenil-biguanida) și de tipul (R BigH)$_2$ [Mo_2O_3 $(C_2O_4)_2$ R Big$_2$], (unde R Big = N^1-p-clorfenil-N^5-isopropil-biguanida) Compușii sînt diamagnetici și prezintă spectre tipice complecșilor molibdenului (V).

INTRODUCERE

Oxalații complecși ai molibdenului (V) de tipul (LH) [$MoO_2(C_2O_4) \cdot H_2O$] unde L = piridină sau chinolină, au fost preparați din 1928 de Spittle și Wardlaw[1]. Un compus cu 2,2′—bipiridil, K [$MoO_2(C_2O_4) \cdot$ bipy] $\cdot$ $2H_2O$, a fost anunțat în 1951 de Barbieri[2]. Structura ionului complex [$Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ a fost determinată în 1965 printr-un studiu de difracție cu raza X, folosind sarea de bariu corespunzătoare[3].

Tot printr-un studiu cu raze X[4]s-a dovedit că un alt oxalat complex K_2 [$Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2$] este un compus al molibdenului (VI) și a fost formulat tot ca dimer dar cu mono-oxo-punte.

În 1969 a apărut o altă lucrare[5], care se ocupă de reacții de substituție ale ionului [$Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ μ-dioxo-bis [oxo-oxalato — aquo-molibdat (V)], în care sînt anunțați noi cpmplecși cu piridină, acid piridin-2-carboxilic, 1,10—fenantrolină și 8-hidroxichinolină.

În lucrarea de față am extins studiile noastre privind complecși ai molibdenului (V) cu unele biguanide substituite și la formarea de oxalați complecși de biguanidoniu de forma (R Big H)$_2$ [$Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2$] și (RBig H)$_2$ [$Mo_2O_3(C_2O_4)_2$ R Big$_2$].

PARTEA EXPERIMENTALĂ

$Na_2[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ a fost preparat prin reducerea soluțiilor de molibdat de sodiu și acid oxalic cu clorhidrat de hidrazină[6].

Derivații de biguanidă folosiți sub formă de clorhidrați R Big $\cdot$ HCl, au fost preparați conform metodelor din literatură[7] (R Big = N′-p-clorfenil-N^5-isopropil-biguanida sau paludrina $C_{11}H_{16}N_5Cl$ notată Pald, N′-p-clorfenil-

biguanida $C_8H_{10}N_5Cl$ notată Cl-PhBig și N'-fenilbiguanida $C_8H_{11}N_5$ notată PhBig).

Molibdenul a fost determinat gravimetric ca oxinat, iar azotul prin microcombustie folosind metoda Pregl.

Spectrele de absorbție în vizibil și ultraviolet au fost efectuate în soluții apoase cu un spectrofotometru Unicam SP_{800}. Spectrele I.R. au fost înregistrate cu un spectrofotometru UR_{10} Zeiss-Jena, folosind tehnica pulberilor pastilate în KBr.

Susceptibilitățile magnetice au fost măsurate pe probe solide folosind metoda Gouy.

S-au efectuat analize termodiferențiale și termogravimetrice pentru temperaturi cuprinse între 0—600°C.

OBȚINEREA COMPUȘILOR

(A) μ-dioxo-bis[oxo-oxalato-aquomolibdat (V)] de biguanidoniu (R Big H)$_2$ [Mo_2O_4 $(C_2O_4)_2$ $(H_2O)_2$].

(1) (Pald H)$_2$ [$Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2$]; (2) (Cl—Ph Big H)$_2$ [Mo_2O_4 $(C_2O_4)_2(H_2O)_2$] și (3) (PhBig H)$_2$ [$Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2$].

Compușii (1), (2) și (3) au fost preparați în mod asemănător folosind metodele a și b, iar rezultatele analitice sînt date în Tabela 1.

a) O soluție de Na_2 [$Mo_2O_4(C_2O_4)_2$ $(H_2O)_2$] · $3H_2O$ (3 g) în apă (5 ml) a fost adăugată la clorhidrații biguamidelor R Big · HCl dizolvați în cantitatea minimă de apă, astfel ca raportul molar molibden : ligand să fie 1 : 1 (2,9 g Pald. HCl; 2,4 g Cl-Ph Big · HCl și respectiv 2 g PhBig · HCl). Se încălzește amestecul cîteva minute după care se lasă la răcit pe ghiață. Cristalele oranj obținute au fost filtrate, spălate cu foarte puțină apă și uscate la vid;

b) La o soluție concentrată din 0,5 g Na_2MoO_4 · $2H_2O$ în apă se adaugă aproximativ 1 g N_2H_4 · HCl și 5 ml HCl conc. și se încălzește la fierbere. Soluția verde obținută se evaporă pînă aproape de sec. Se reia cu aproximativ 5 ml de apă cînd se obține o soluție brună care se filtrează. Se adaugă $H_2C_2O_4$ · $2H_2O$ (0,3 g) sau $Na_2C_2O_4$ (0,4 g) și se încălzește pînă la dizolvare. Această soluție se adaugă peste soluțiile apoase concentrate de clorhidrat de biguanidă, păstrînd raportul Mo :L de 1 :1 (0,5 g Pald. HCl; 0,45 g Cl-Ph Big · HCl și respectiv 0,4 g PhBig · HCl).

Soluția se încălzește pînă ce volumul ajunge la jumătate și apoi se răcește pe ghiață. Cristalele oranj obținute sînt tratate ca mai sus.

(B) μ-oxo-bis [oxo-oxalato-biguanid-molibdat (V))] de biguanidoniu.

(4) (Pald H)$_2$ [$Mo_2O_3(C_2O_4)_2$(Pald)$_2$]

a) O soluție de Na_2 [$Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2$] · $3H_2O$ (2,8 g) în apă (5 ml) a fost adăugată la Pald. HCl (6 g) dizolvată în cantitatea minimă de apă, astfel ca raportul Mo : L să fie 1 : 2. În continuare se lucrează la fel ca la compușii de tipul (A). Se obțin cristale oranj, solubile în apă, insolubile în solvenți organici comuni.

b) La o soluție concentrată din 0,5 g Na_2MoO_4 · $2H_2O$ în apă se adaugă 1 g N_2H_4. HCl și 5 ml HCl conc. Se încălzește la fierbere și se evaporă pînă aproape de sec. Se reia cu 5 ml de apă și se adaugă $H_2C_2O_4$ · $2H_2O$ (0,3 g) sau

$Na_2C_2O_4$ (0,4 g). Se încălzeşte pînă la dizolvare. Se filtrează, iar soluţia brună obţinută se adaugă peste 1,2 g Pald · HCl dizolvat în apă.

Tabelul nr. 1

Compuşii	Mo % calc.	Mo % găsit	N % calc.	N % găsit	C % calc.	C % găsit	H % calc.	H % găsit
$1(PaldH)_2[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$	19,64	19,78	14,32	14,51	31,91	31,83	3,88	3,80
$2(Cl\text{-}PhBigH)_2[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$	21,50	21,55	15,68	15,57	26,87	26,93	2,91	2,98
$3(PhBigH)_2[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$	23,30	23,26	16,99	17,14	29,12	29,31	3,39	3,19
$4(PaldH)_2[Mo_2O_3(C_2O_4)_2Pald_2]$	13,39	13,49	19,53	19,27	40,19	40,40	4,60	4,50

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Pornind de la $Na_2[Mo_2O_4(C_2O_2)_2(H_2O)_2]\,3H_2O$ în soluţie apoasă, am efectuat reacţii de substituţie a ionilor de sodiu cu ioni de biguanidoniu. Astfel, dacă raportul molibden : ligand a fost de 1 :1 s-au obţinut săruri de biguanidoniu (compuşii 1—3 din Tabela 1) de forma: $(R\ Big\ H)_2[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$. Dacă se lucrează cu un exces de ligand, astfel ca raportul molibden : biguanidă să fie de 1 :2, s-a reuşit să se obţină în cazul paludrinei compusul (4) de forma: $(Pald\ H)_2[Mo_2O_3(C_2O_4)_2\ Pald_2]$, în care a fost înlocuită apa din ionul μ-dioxo-bis [oxo-oxalato-aquomolibdat (V)] cu două molecule de paludrină. Datorită faptului că biguanidele în soluţii apoase nu pot funcţiona monodentat am considerat că se formează ionul μ-oxo-bis [oxo-oxalato-biguanid-molibdat (V)], în care cei doi atomi de molibden sînt legaţi printr-o singură punte oxo. Aşa cum vom arăta mai departe, această structură este confirmată de spectrul I.R. al compusului (4). La aceiaşi oxalaţi complexi (1—4) s-a ajuns şi pornind direct de la soluţii de molibdat de sodiu şi acid oxalic sau oxalat de sodiu, prin reducere cu clorhidrat de hidrazină, fără a mai izola sarea iniţială de sodiu.

La aceste soluţii s-au adăugat clorhidraţii biguanidelor tot în soluţie apoasă, în raportul molibden : biguanidă de 1 :1 pentru compuşii (1—3) şi în raportul 1 :2 pentru compusul (4).

Oxalaţii complecşi obţinuţi prin aceste două metode sînt de culoare oranj, solubili în apă cu formare de soluţii roşu-brun caracteristice pentru Mo(V). Sînt puţin solubili în solvenţi organici comuni ca: alcooli, acetonă, eter, cloroform, tetraclorură de carbon, etc... În soluţii concentrate de acid clorhidric dau coloraţii verzi, datorită formării ionului $[MoOCl_5]^{2-}$.

Din analiza chimică a oxalaţilor de biguanidoniu (1—3) şi din asemănarea proprietăţilor lor cu cele ale oxalaţilor complecşi de potasiu şi de bariu[8] menţionaţi în literatură, presupunem că compuşii sînt de forma $(RBig\ H)_2[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$, legătura între cei doi atomi de molibden făcîndu-se prin două punţi oxo.

În sprijinul acestei structuri vine şi una din metodele de sinteză, care porneşte de la sarea de sodiu a oxalatului molibdenului pentavalent $Na_2[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$, prin înlocuirea ionului de sodiu cu cationul de

biguanidoniu. De altfel, se știe că biguanidele pot apare în combinații complexe și în formă protonată (9,10).

Analiza termodiferențială și termogravimetrică au confirmat prezența celor două molecule de apă în acești compuși (RBig H)$_2$[$Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2$]. În compusul (4) (Pald H)$_2$ [$Mo_2O_3(C_2O_4)_2$ Pald$_2$] cele două molecule de apă nu mai sînt puse în evidență prin ATD și ATG, ele fiind înlocuite prin două molecule de paludrină.

Momentele magnetice la 290°K, a tuturor oxalaților complecși studiați, prezintă valori cuprinse între 0,4 și 0,6 B.M. Valorile sînt mult mai mici decît cele așteptate pentru compuși ai molibdenului (V), aceasta fiind o dovadă a dimerizării. Așa cum se știe din literatură, momentele magnetice joase sînt atribuite cuplării spinilor electronici ai atomilor de molibden (V) adiacenți, legați prin punți de oxigen și prin legături metal-metal [11,12].

Dovezi în plus asupra structurilor propuse au fost date de măsurătorile spectrale în infraroșu, vizibil și ultraviolet.

Spectrele I.R.

Pozițiile benzilor și atribuirile lor pentru domeniul 400—4000 cm^{-1} sînt date în tabela 2, [5,8,13,14] care include pentru comparație și date privind alți oxalați complecși ai Mo (V).

Tabelul nr. 2

Spectrul infraroșu al unor oxalați complecși (în cm^{-1})

$K_2[Mo_2O_4\ (C_2O_4)_2\ (H_2O)_2]\ 3H_2O$

3450	3050	1705	1680	1640	1420	1290	980	915	810	725
apă	apă		oxalat		oxalat		Mo=0	oxalat		MoO_2Mo

(PhBig H)$_2$ [$Mo_2O_4(C_2O_4)_2$ $(H_2O)_2$]

3380	3150	1725	1670		1610	1560	1505	1420	1295	
(apă, ligand)	apă	oxalat	(oxalat, ligand)			ligand		oxalat		
			1330	1090	965	915	802	730	620	
			ligand		Mo=0	oxalat		MoO_2Mo		

(Cl-PhBig.H)$_2$ [$Mo_2O_4(C_2O_4)_2$ $(H_2O)_2$]

3350	3150	1725	1660	1630	1570	1540	1495
(apă,	ligand)	oxalat	(oxalat, ligand)		ligand		
1420	1295	1095	965	915	803	730	620
(oxalat, ligand)		ligand	Mo=0	oxalat		MoO_2Mo	

(Pald H)$_2$ [$Mo_2O_4(C_2O_4)_2$ $(H_2O)_2$]

3300	3160	1715	1670	1630	1540	1500	1405	1290
(apă, ligand)		oxalat	(oxalat, ligand)		ligand		(oxalat, ligand)	
1095	975	805	735	625				
ligand	Mo=0	oxalat	MoO_2Mo					

Tabelul nr. 2 (continuare)

[Pald H)$_2$ [$Mo_2O_3(C_2O_4)_2$Pald$_2$]

3350	3180	1715	1680	1640	1580	1535	1495
ligand		oxalat		(oxalat, ligand)		ligand	
		1420	1290	965	860	805	730
		(oxalat, ligand)		Mo = 0	MoOMo	oxalat	ligand

Benzile puternice de la 965—975 cm^{-1}, care apar în toţi compuşii sintetizaţi sînt atribuite vibraţiilor de întindere ale grupelor Mo = 0[15,16]. Înlocuirea apei coordinată prin liganzi N-donori, produce o reducere a frecvenţei de întindere Mo = 0 cu 5—10 cm^{-1} [5] Astfel, în cazul compusului (4) (Pald H)$_2$ [$Mo_2O_3(C_2O_4)_2$ Pald$_2$] scăderea este de 10 cm^{-1} faţă de compusul (1) (Pald H)$_2$ [$Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2$]. Scăderea frecvenţei de întindere reprezintă o descreştere a ordinului legăturii Mo-O datorat efectului liganzilor N-donori, care reduc afinitatea electronului molibdenului pentavalent la oxigenul terminal.

Banda de la 730—735 cm^{-1}, care apare în compuşii (1—3) cu intensitate mult mai mare decît în liganzi, este atribuită vibraţiilor punţii dioxo Mo_2O_2[12,17]

Ca şi R.M. Wing şi K.P. Callahan[17], W.P. Griffith[18] găseşte pentru complecşii dioxo-punte benzi în jur de 600 cm^{-1}, pe care le atribuie modurilor de întindere asociate punţii Mo_2O_2. Noi putem face pe această bază atribuirea benzilor puternice de la 620—625 cm^{-1} pentru compuşii (1—3) ca vibraţii ale di-oxo-punţii MoO_2Mo.

Pentru compusul (4) (Pald H)$_2$ [$Mo_2O_3(C_2O_4)_2$ Pald$_2$] se remarcă banda de intensitate medie de la 860 cm^{-1} caracteristică compuşilor cu mono-oxo-punte şi atribuită la un mod de întindere Mo-O-Mo antisimetric[16,17,18] (Figura 1).

Urmărind domeniul 1640—1725 cm^{-1} caracteristic pentru frecvenţele de întindere antisimetrice C=O ale oxalatului coordinat, se poate face o atribuire certă numai pentru banda de la 1715 — 1725 cm^{-1} şi cea de la 802 — 805 cm^{-1}, restul benzilor apărind şi în liganzii liberi.

Vibraţia de întindere O—H a apei coordinată aşteptată la 3000—3500cm^{1-}, nu poate fi atribuită din cauza benzilor puternice proprii liganzilor. Astfel, se constată benzi în acest domeniu şi la compusul (4) care aşa cum arată analiza termogravimetrică şi analiza chimică, nu conţine molecule de apă.

Spectrul electronic

Poziţiile maximelor sînt date în tabela 3.

Interpretarea spectrelor s-a făcut luîndu-se ca referinţă alţi oxalaţi complecşi de molibden şi alţi compuşi ai molibdenului (V).

Datorită faptului că sintezele au fost efectuate pornind de la compusul Na_2 [$Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2$] prin înlocuirea ionului Na^+ cu cationul voluminos biguanidoniu [RBig H]$^+$ şi prin metoda directă, prin reducerea molibdatului de sodiu ($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$) cu clorhidrat de hidrazină în mediu de acid clorhidric, cînd se formează iniţial în soluţie ionul [$MoOCl_5$]$^{2-}$ de culoare verde , am comparat spectrele oxalaţilor complecşi de biguanidoniu cu spectrul anionului complex [$MoOCl_5$]$^{2-}$[19].

În sprijinul acestei idei, vine și faptul consemnat anterior, că ionul complex $[MoOCl_5]^{2-}$ se reface dacă la oxalații complecși preparați de noi se adaugă acid clorhidric concentrat.

Tabelul nr. 3

Spectrul electronic al compușilor (în H_2O)

Complex	λ_{max}(nm)	Nr. de undă ($10^{-3} \cdot cm^{-1}$)
$(PhBig\ H)_2[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$	500 385 303 235 202	20,0 26,2 33,0 42,5 49,5
$(Cl\text{-}PhBigH)_2[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$	500 385 308 251 204	20,0 26,2 32,4 39,9 49,0
$(PaldH)_2[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$	500 385 308 251 230 204	20,0 26,2 32,4 39,9 43,4 49,0
$(PaldH)_2[Mo_2O_3(C_2O_4)_2\ Pald_2]$	500 385 308 253 230 204	20,0 26,2 32,4 39,5 43,4 49,0

Dacă facem un paralelism între ionul complex oxo-pentacloro molibdat (V) și oxalații complecși ai Mo (V) se constată că, aceștia din urmă nu prezintă absorbție în jur de 14.000 cm^{-1}

Aceasta s-a explicat prin modificările ce apar în ionul $[MoOCl_5]^{2-}$ la hidroliză, modificări constatate și prin schimbarea culorii verde în roșu-brun. Se consideră că în soluție apoasă se formează inițial un dimer cu mono-oxo-punte[20] de forma $[Mo_2O_3Cl_8]^{4-}$. În continuare, hidroliza conduce la pierderea treptată a clorului, obținîndu-se în final specii diamagnetice dimere mono-sau di-oxo-punte ca în cazul oxalațiilor complecși[5,8]. Aceste modificări sînt însoțite de reducerea absorbției în domeniul vizibil astfel că spectrul anionului oxalat complex $[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ și spectrele oxalaților complecși de biguanidoniu preparați, prezintă numai o absorbție slabă în jur de 20.000 cm^{-1}. Se presupune că această bandă, care în spectrul oxalato-complecșilor apare ca un umăr, corespunde maximului de la 14,000 cm^{-1} în ionul $[MoOCl_5]^{2-}$ și este atribuit ca și acesta unei tranziții $(dyx)^1 \rightarrow (dxz, dyz)^1$, deplasarea la frecvențele mai înalte fiind datorată creșterii scindării orbitalilor t_{2g}. Această

scindare a orbitalilor t_{2g} datorită unor interacții puternice a orbitalilor (d_{xz}, d_{yz}) ai metalului cu orbitalii π ai ligandului oxigen-terminal din oxo-cloruri complexe, crește în oxalato-complecși ca urmare a implicării mai departe a orbitalilor (d_{xz}, d_{yz}) în legături π cu liganzii oxigen-punte și oxalat.

De asemeni, maximul de la 23.000 cm^{-1} în complexul oxo-clorură corespunzător unei tranziții $(d_{xy})^1 \rightarrow (d_{x^2-y^2})^1$, apare în oxalații complecși la frecvențe mai înalte, respectiv 26.200 cm^{-1}.

Datorită valorilor mari ai coeficienților de extincție calculați, maximele de la 32.400—33.000 cm^{-1} care apar atît pentru ionul complex $[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ cît și pentru oxalații de biguanidoniu studiați, sînt considerate tranziții cu transfer de sarcină. Această bandă apare și la ionul $[MoOCl_5]^{2-}$ la 32.200 cm^{-1} și este considerată tranziție cu transfer de sarcină de la orbitalul π de legătură al oxigenului la orbitalii (d_{xz}, d_{yz}) ai metalului. Prin asemănare, se face atribuirea acestei benzi în oxalați ca tranziție π (b) $\rightarrow$ (d_{xz}, d_{yz}).

Tranziția cu transfer de sarcină de la 28.200 cm^{-1} din cloro-complecși este considerată o tranziție π(b) $\rightarrow d_{xy}$ dar este absentă în oxalații complecși ai Mo(V)

Următoarea tranziție cu transfer de sarcină observată în ionul $[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ la 38.900 cm^{-1}, similară celei de la 41.700 cm^{-1} din ionul $[MoOCl_5]^{2-}$ este atribuită unei tranziții π (b) $\rightarrow$ ($d_{x^2-y^2}$).

În cazul oxalaților complecși de biguanidoniu studiați atribuirea benzilor din acest domeniu este incertă deoarece clorura de biguanidoniu RBig.HCl prezintă benzi la aproximativ 39.000 cm^{-1} și în jur de 43.000 cm^{-1}.

În cazul complexului (2) (Cl-PhBig H)$_2$[$Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2$] banda de la 38.900 cm^{-1} din ionul complex oxalat ca și benzile proprii ligandului de la 38,760 cm^{-1} și 43.100 cm^{-1} se suprapun, apărînd în acest domeniu o singură bandă intensă și lată la 39.900 cm^{-1}.

Pentru compusul (3) (PhBig H)$_2$[$Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2$] apare aceiași suprapunere, banda intensă și lată avînd maximul la 42.500 cm^{-1}.

În compușii (1) și (4) cu paludrina, cele două benzi proprii ligandului de la 38.610 și 43.100 cm^{-1} sînt deosebit de intense, astfel că se regăsesc distincte la 39.500—39.900 cm^{-1} și respectiv 43.400 cm^{-1}. Banda de la 38.900 cm^{-1} din oxalații complecși a fost probabil acoperită de benzile ionului de biguanidoniu.

Tranzițiile interne ale liganzilor de la 47.100—47.600 cm^{-1} se regăsesc în toți oxalații complecși de biguanidoniu preparați cu ușoare deplasări la frecvențe mai mari.

O tranziție internă a grupului oxalat, ar trebui să prezinte absorbții în jur de 40.000 cm^{-1} [21] dar este acoperită de tranzițiile puternice proprii ionilor de biguanidoniu din domeniul 39.500—43.400 cm^{-1}.

Pentru compusul (4) în care apa coordinată a fost substituită prin paludrină, nu s-a observat o deplasare a absorbției din ultraviolet la energii inferioare, astfel că nu au apărut benzi în jur de 23.000 cm^{-1} ca în cazul 8-hidroxichinolinei, acidului picolinic și fenontrolinei [5]. Însă, înlocuirea atît a apei cît și a oxalatului prin biguanide, pentru a da compuși de forma $Mo_2O_3L_4$ are un efect mai marcat asupra spectrului, astfel că un nou maxim apare la 14.000—15.000 cm^{-1}[22].

10-I-1972

Institutul de petrol și gaze

BIBLIOGRAFIE

1. H. M. Spittle şi W. Wardlaw, J. Chem. Soc., 2742 (1928)
2. G. A. Barbieri şi A. Malaguţi, Mem. acad. Sci. ist. Bologna, *9*, 3—8 (1951—52), C. A. 47, 8574b (1953).
3. F. A. Cotton şi S. M. Morehouse, Inorg. Chem. *4*, 1377, (1965).
4. F. A. Cotton, S. M. Morehouse şi J.S. Wood, Inorg. Chem. *3*, 1603 (1964)
5. P. C. H. Mitchell, J. Chem. Soc. (A), *1*, 146, (1969).
6. G. Cavicchi, Gazzetta, *83*, 402, (1953).
7. H. King şi J. M. Tonkin, J. Chem. Soc., 1063 (1946).
8. P. C. H. Mitchell, J. Inorg. Nucl. Chem. *26*, 1967 (1964).
9. M. Tahimoto, Nippon Kagaku Zasshi, *85*, 168, (1964).
10. R. C. Hirt şi R. G. Schimdt, Spectrochim. Acta, *12*, 127 (1958)
11. C. M. French şi J. H. Garside, J. Chem. Soc., 2006 (1962); P. C. H. Mitchell şi R.J. P. Williams, J. Chem. Soc., 4570 (1962)
12. P. C. H. Mitchell, Quart. Rev. *20*, 103 (1966).
13. J. Fujita, A. E. Martell şi K. Nakamoto, J. Chem. Phys, *36*, 324 şi 331 (1962).
14. J. Fujita, K. Nakamoto şi M. Kobayashi, J. Amer. Chem. Soc. *78*, 3963 (1956)
15. C. G. Barraclough, J. Lewis şi R.S. Nyholm, J. Chem. Soc., 3552 (1959).
16. F. A. Cotton şi R. M. Wing, Inorg. Chem. *4*, 867, (1965).
17. R. M. Wing şi K. P. Callahan, Inorg. Chem. 8, 871 (1969).
18. W. P. Griffith, J. Chem. Soc. (A), 211 (1969).
19. H. B. Gray şi C.R. Hare, Inorg. Chem. *1*, 363 (1962). C.R. Hare, J. Bernal şi H.B. Gray, Inorg. Chem. *1*, 831 (1962)
20. A. B. Blake, F. A. Cotton şi J. S. Wood, J. Amer. Chem. Soc. *86*, 3024, (1964)
21. D. P. Graddon, J. Inorg Nucl. Chem. *3*, 308, (1956).
22. C. Gheorghiu şi L. Antonescu, Analele Univ. Bucureşti, tipar XX (2) 1971.

К ВОПРОСУ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ МОЛИБДЕНА

III. Комплексные оксалаты молибдена (V).

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Получены комплексные оксалаты Mo (V) с замещенными бигуанидами типа: (R Big H)$_2$[$Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2$] где R Big = N^1—p—хлорфенил-N^5-изопропил — бигуанид, N^1—p—хлорфенил-бигуанид и $И^1$-фенил-бигуанид), и типа (RBig H)$_2$[$Mo_2O_3(C_2O_4)_2$ RBig$_2$]/где RBig = $И^1$-p-хлорфенил-$И^5$-изопропил-бигуанид).

Соединения являются диамагнетными и представляют типичные спектры комплексов молибдена (V).

CONTRIBUTIONS TO THE COORDINATIVE CHEMISTRY OF MOLYBDENUM

III. Oxalates complexes of molybdenum (V)

ABSTRACT

Oxalates compolexes of Mo (V) have been prepared, of the form: (RBig H)$_2$[$M_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2$] (where RBig = N^1 — p — clorphenyl —N^5 — isopropyl — biguanide, N^1 — p—clorphenyl—biguanide and N^1—phenyl—biguanide) and of the form (RBig H)$_2$ [$Mo_2O_3(C_2O_4)_2$ R Big$_2$], (where RBig = N^1 — p—clorphenyl — N^5 — isopropil — biguanide).

The compounds are diamagnetically and present tipical spectres of molybdenum (V) complexes.

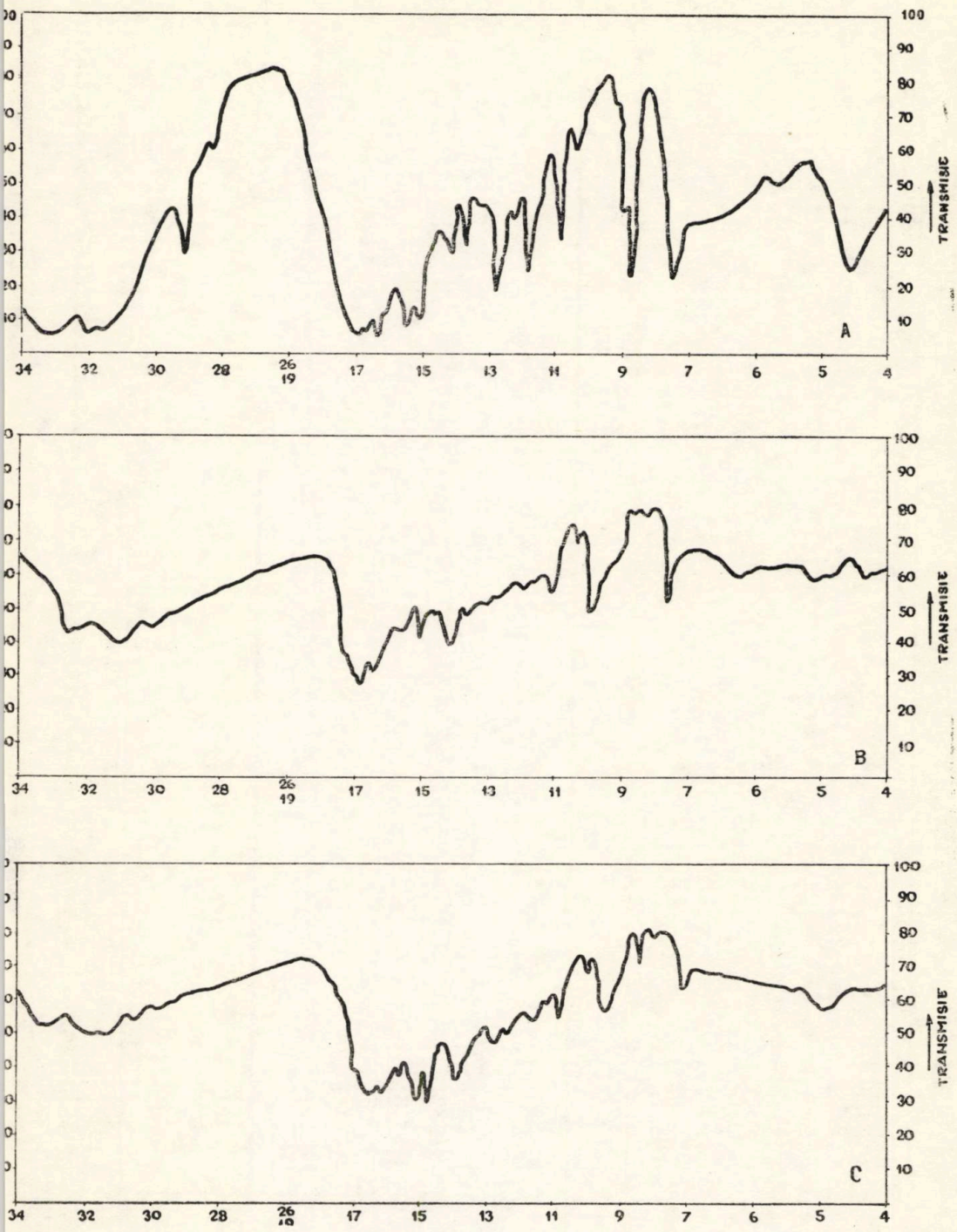


Fig. 1. Spectrul ir.

A. Pald. HCl

B. (Pald H)$_2$ [$Mo_2O_4(C_2O_4)_2$ $(H_2O)_2$]

C. (Pald H)$_2$ [$Mo_2O_3(C_2O_4)_2$ Pald$_2$]

DETERMINAREA URMELOR DE VANADIU PRIN REACŢIA DINTRE ACID GALIC ŞI BROMAT DE POTASIU

D. COSTACHE

Vanadiu are acţiune catalitică asupra reacţiei dintre acid galic şi bromat de potasiu. Pe această bază se institue o metodă de determinare a sa. Se studiază condiţiile optime de reacţie (lungimea de undă, pH-ul, cantităţile de reactivi), se dă graficul etalon, se studiază interferenţe şi reproductibilităţi.

Vanadiu poate fi determinat în intervalul de concentraţie $1,82 \cdot 10^{-8}$ — — $7,28 \cdot 10^{-8}$ g V/cm³.

Un loc aparte în categoria metodelor analizei de urme îl ocupă metodele cinetice. Ele folosesc dependenţa ce există între viteza de reacţie şi concentraţia unor substanţe ce au rol de catalizatori.

Vanadiu a fost determinat cinetic prin multe metode. Cîteva dintre ele sînt citate în lucrările (1—15).

În lucrarea de faţă se studiază reacţia dintre acid galic şi bromat de potasiu în mediu de acid acetic. Acest gen de reacţii este cunoscut sub numele de „reacţii Landolt".

PARTE EXPERIMENTALĂ

Reactivi: Acidul galic a fost dizolvat în alcool etilic 50% cînd s-a obţinut o soluţie de 0,3566%.

Bromatul de potasiu a avut concentraţia de 2,54%.

Soluţia de vanadiu a fost obţinută prin disolvarea în apă a vanadatului de amoniu, şi a avut concentraţia de $2,28 \cdot 10^{-7}$ gV/cm³.

Acidul acetic a fost preparat din acid acetic glacial şi apă în proporţie 1 :1.

Toate soluţiile au fost preparate cu apă bidistilată.

Aparatură: S-a lucrat la spectrofotometrul Pulfrich Zeiss Jena orizontal. Studiind reacţia la diferite lungimi de undă s-a constatat că schimbările cele mai uşor de observat se petrec la lungimea de undă $\lambda = 470$ nm.

MOD DE LUCRU

Soluţia de fotometrat a fost obţinută prin amestecarea în baloane de 25 cm³ în ordinea următoare: acid galic, acid acetic, bromat de potasiu şi

cantităţi variabile de vanadiu, în astfel de proporţii încît în cuve există următoarele concentraţii:

Acid galic: $2,85 \cdot 10^{-4}$ g/cm³

Bromat de potasiu: $4,48 \cdot 10^{-3}$ g/cm³

Vanadiu: $1,82 \cdot 10^{-8} - 7,28 \cdot 10^{-8}$ g V/cm³

După ce se aduce la semn cu apă bidistilată se porneşte cronometrul, se agită bine conţinutul balonului aproximativ treizeci de secunde, după care acesta este trecut în cuva spectrofotometrului pentru a i se citi densitatea optică odată la două minute. În cuva pentru proba martor se adaugă apă întrucît la acest raport între concentraţiile bromatului de potasiu faţă de acidului galic, reacţia necatalitică are o viteză extrem de mică, invariabilă în intervalul de timp în care se face măsurătoarea.

S-au studiat la început condiţiile optime ale desfăşurării reacţiei.

Pe lîngă lungimea de undă care a fost menţionată anterior, am urmărit viteza de reacţie în funcţie de pH-ul mediului. Rezultatele se văd în figura 1.

Măsurătorile au fost făcute în probele cu cantitate minimă de catalizator ($1,82 \cdot 10^{-8}$ g V/cm³) şi la minutul 8.

Din acest grafic rezultă că pH-ul al optim desfăşurării reacţiei este cuprins între 2,0 şi 3,3 unităţi de pH.

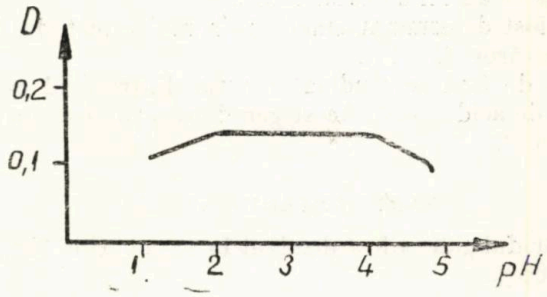


Fig. 1

Dacă se măreşte cantitatea de bromat la aceiaşi cantitate de acid galic extincţia creşte dar sensibilitatea metodei rămîne aceiaşi.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

În urma studierii reacţiei dintre acidul galic şi bromatul de potasiu, am ajuns la concluzia că viteza rămîne constantă în timpul desfăşurării reacţiei, adică:

$$\frac{dx}{dt} = k \qquad (1)$$

Aceasta se mai poate scrie şi sub forma:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^{\circ} \qquad (2)$$

ceea ce indică o reacţie de ordinul zero.

Se ştie că reacţiile de ordinul zero sunt reacţiile a căror viteză este determinată de factori exteriori, cum ar fi procesele electrolitice în care viteza reacţiei este determinată de intensitatea curentului, cele fotolitice, în care viteza este determinată de intensitatea luminii, cele radiolitice şi unele reacţii chimice mai complicate de tipul „reacţiei Landolt", din care face parte şi reacţia studiată în lucrarea de faţă.

Trebuie remarcat că nu se cunosc reacţii avînd riguros ordinul zero, dar acestea menţionate se apropie în mare măsură de acest caz limită.

Pentru cazul discutat aici

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot C_{a \cdot galic} = k' \cdot C_{a \cdot galic} + k'_c \cdot C_V \cdot C_{a \cdot galic} \qquad (3)$$

Prin k' am notat constanta de viteză a reacţiei necatalitice, prin k' constanta catalitică, iar prin k constanta aparentă de viteză.

Valoarea constantei aparente de viteză este dată de relaţia:

$$k = k' + k'_c \cdot C_V \qquad (4)$$

Valorile acestei constante în funcţie de concentraţia vanadiului se dau în tabelul 1.

Tabelul nr. 1

Valorile constantei de viteză k în funcţie de concentraţia vanadiului

Conc. V $g/cm^3 \cdot 10^{-8}$	—	1.82	3.18	4,56	7,28
$k \cdot 10^{-2}$ $(mol \cdot min^{-1})$	0,00	1,70	3,00	4,20	6,00

Facem menţiunea că valorile acestea reprezintă de fapt produsul constatelor de viteză înmulţite cu coeficientul molar de extincţie al compusului care se formează. Pentru determinarea acestuia din urmă ar trebui să cunoaştem mecanismul de desfăşurare a reacţiei chimice. Întrucît coeficientul molar de extincţie este o constantă valorile păstrează între ele aceeaşi proporţionalitate.

În timpul desfăşurării reacţiei, temperatura trebuie menţinută constantă.

Acest lucru a fost realizat prin adaptarea spectrofotometrului a unui dispozitiv metalic de termostatare, în care se introduc cuvele. De asemenea soluţiile iniţiale au fost termostatate.

Întrucît temperatura modifică viteza de reacţie, am redat în tabelul următor valorile constantelor de viteză în funcţie de temperatură.

Menţionăm că aceste valori sînt cele corespunzătoare reacţiei cu concentraţie de $1,82 \cdot 10^{-8}$ g V/cm³.

Tabelul nr. 2

Valorile constantei de viteză în funcţie de temperatură (conc. V este $1,82 \cdot 10^{-8}$ gV/cm³)

T°	288	293	298	303	308
k (mol · min⁻¹	$0,80 \cdot 10^{-2}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$	$1,70 \cdot 10^{-2}$	$3,00 \cdot 10^{-2}$	$4,80 \cdot 10^{-2}$

În continuare ne-a interesat să aflăm interferenţele altor elemente. Din acest studiu am tras concluzia că determinările vanadiului prin reacţia dintre acid galic şi bromat de potasiu este deranjată de ionii: Fe^{3+}, Ti^{4+}, dacă raportul lor faţă de vanadiu depăşeşte valoarea 1 :1000.

În tabelul următor (tabelul 3), sînt redate reproductibilităţile metodei.

Tabelul nr. 3

Reproductibilitatea metodei (minutul 8)

Nr. crt.	V luat în analiză g/cm³	D	V găsit în analiză g/cm³ · 10^{-8}	Diferenţa g/cm³ · 10^{-8}
	$1,82 \; 10^{-8}$	0,14	—	—
1		0,12	1,55	0,27
2		0,13	1,64	0,18
3		0,15	1,73	0,09
4		0,11	1,37	0,45
5		0,14	1,82	—
	$3,18 \; 10^{-8}$	0,26	—	—
1		0,25	3,18	—
2		0,28	3,63	0,45
3		0,26	3,27	0,09
4		0,27	3,45	0,27
5		0,27	3,45	0,27
	$4,56 \; 10^{-8}$	0,37	—	—
1		0,39	5,01	0,45
2		0,37	4,74	0,18
3		0,35	4,56	—
4		0,34	4,38	0,18
5		0,39	5,01	0,45
	$7,28 \; 10^{-8}$	0,56	—	—
1		0,55	7,19	0,09
2		0,60	7,73	0,45
3		0,58	7,55	0,27
4		0,58	7,55	0,27
5		0,53	6,92	0,36

În concluzie se poate spune că reacţia dintre acidul galic şi bromatul de potasiu ce conduce la produşi incolori de reacţie este catalizată de vanadiu

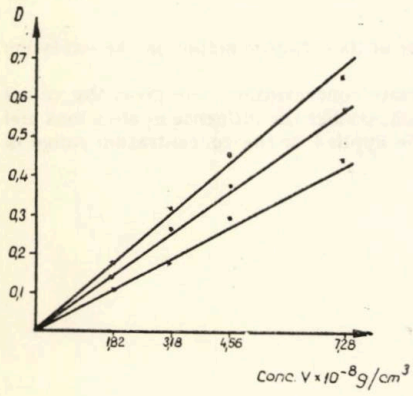


Fig. 2

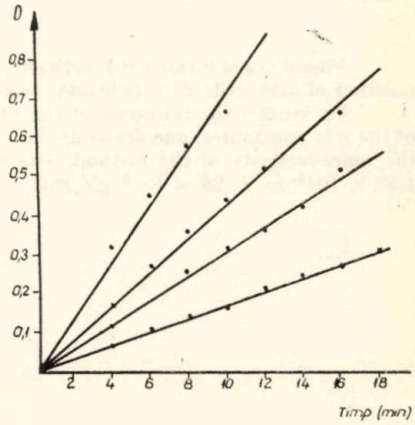


Fig. 3

şi poate servi determinării acestuia în intervalul de concentraţie $1,82 \cdot 10^{-8}$ gV/cm³ — $7,28 \cdot 10^{-8}$ gV/cm³, cu o reproductibilitate bună.

1-IV-1972

Catedra de Chimie Analitică
Facultatea de Chimie — Universitatea Bucureşti

BIBLIOGRAFIE

1. S. U. Kreingold, E. A. Bozhevolnov, Zavodskaia Laboratoria, *31*, 7, 784, (1965)
2. V. A. Nazarenko, E. A. Biriuk, Z. Analyt. Chem. *10*, 2i (1955)
3. V. A. Sustova, V. A. Nazarenko, Zavodskaia Laboratoria, *26*, 12, 339 (1960)
4. G. Svehla Analyst, *94*, 513 (1959)
5. A. I. Lazarev, V. I. Lazareva, Zhur. analit. Khim., *24*, 395 (1969)
6. J. Bognar, O. Jellinek, Mikrochim. Acta, 193 (1967)
7. K. B. Iaţimirski, E. F. Narischina, Zhur. analit. Khim. *4*, 1548 (1959)
8. P. R. Bontschev, Mikrochim. Acta 577 (1962)
9. K. B. Iaţimirski, V. E. Kalinina, Zhur. analit. Khim, *24*, 390 (1969)
10. J. Bognar, O. Jellinek, Mikrochim. Acta, 318 (1969); 366, (1969)
11. Al. Suteu, H. Naşcu, Rev. Roumaine Chim., *15*, 1759 (1970)
12. D. Costache, Gr. Popa, Anal. Univ. Bucureşti, XIX, (2), 151 (1970)
13. D. Costache, Chimie Analitică 4, 241 (1971)
14. D. Costache Rev. Roumaine Chim., *16*, (6), (1971)
15. D. Costache, S. Sasu, Rev. Roumaine Chim., *16*, 1211 (1971)

КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ С ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И КАЛИЯ БРОМАТА

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В данной работе предлагается новый кинетический метод определения ванадия в каталитической реакции окисления калия бромата в среде уксусной кислоты и галлаовой кислоты.

Этот метод позволяет определить V^{5+} между $1,82 \cdot 10^{-8}$ — $7,28 \cdot 10^{-8}$ гр. V/см³.

KINETIK DETERMINATION OF VANADIUM TRACES BY MAKING. USE REACTION OF ACID GALIC WITH POTASIUM BROMATE

ABSTRACT

Vanadium is measured kinetically, by making use of its catalytic action on the oxidation reaction of acid galic with potasium bromate .

On studies the influence of the pH, of the bromate concentration, one gives the values of the rate constantes, one draws up the calibration graph, studies the influence of alien ions and the reproductivity of the method. The method may be applied in the concentration range of 1.82×10^{-8} to 7.28×10^{-8} gV/cm^3.

ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI

CHIMIE

ANUL XXI — Nr. 2 — 1972

CHIMIE

REDACŢIA
ANALELE UNIVERSITĂŢII BUCUREŞTI
Şoseaua Panduri nr. 90
Telefon 31.40.00/131

SUMAR

СОДЕРЖАННЕ

SOMMAIRE

STUDIUL SPECTROFOTOMETRIC AL REACȚIEI ZIRCONIULUI CU 2-HIDROXI-5-NITROBENZEN-AZO-2-NAFTOL

GR. POPA, D. CRUCERU și IONELA NICOLESCU

Se studiază reacția ionilor de zirconiu cu reactivul 2-hidroxi-5-nitrobenzen-azo-2-naftol. Compusul format are maximul de absorbție la 560 nm și este stabil în mediul acid. Raportul de combinare reactiv-zirconiu este 1 : 1, iar constanta de instabilitate s-a găsit egală cu $2,5 \cdot 10^{-3}$ Reactivul se poate folosi la determinarea zirconiului între 0,8—10 μg Zr/ml. Anionii complexanți deranjează reacția. Zirconiul se poate determina în prezența cantităților mici de Th (IV) și de UO_2^{2+}

Prin conținutul din natură, zirconiul nu se poate asocia, așa cum s-a crezut, grupei elementelor rare (1, 2). Cu toate acestea, concentrate minerali-fere de zirconiu se găsesc foarte rar; mineralele de zirconiu sînt foarte dispersate și intră, în cantități extrem de mici, în constituția multor minereuri. Din cele arătate, rezultă că determinarea zirconiului din produsele naturale este dificilă și se poate realiza fie după separarea lui de celelalte elemente însoțitoare, fie prin utilizarea unor reactivi cu o sensibilitate și selectivitate ridicată.

Babko și Vasilenko (3—5) au studiat sensibilitatea reactivilor mai importanți care formează complecși colorați cu ionii de zirconiu. Ei consideră raportul coeficienților molari de absorbție ai complecșilor și ai reactivilor, la aceiași lungime de undă la care se observă cea mai mare diferență între culorile lor, ca un criteriu de comparare a reactivilor. Astfel, reactivii azoici — arsenazo, thoron etc. (5,6—9) — și coloranții trifenilmetanici — xilenol orange, albastrul de metil-timol, pirocatechin violet etc. (5,10—13) — sînt cei mai caracteristici pentru determinarea zirconiului. Ei au raportul coeficienților molari de absorbție ridicat și sînt considerați ca fiind cei mai sensibili reactivi.

Selectivitatea reactivilor organici este în general redusă; ea se mărește totuși prin modificarea condițiilor de reacție, adăugîndu-se diverși agenți complexanți, folosind un anumit pH etc. Reactivul cel mai selectiv este acela care formează cu ionii de zirconiu combinații colorate în medii cît mai acide. După sensibilitate și după selectivitate, reactivii utilizați pentru determinarea zirconiului se pot aranja în următoarea ordine: Xilenol orange, arsenazo III, albastru de metil-timol, acidul cloranilic, pirocatechin violet (în prezență de EDTA) și alții.

Pentru determinarea zirconiului s-au folosit și reactivi hidroxo-chinonici -alizarina S, chinalizarina, kernechtrot etc. (5,14—16). V. I. Kuzne-

ţ o v şi colaboratorii (17, 18) studiază extracţia zirconiului sub formă de complecşi cu o serie de reactivi din clasa coloranţilor azoici, obţinînd rezultate bune atît în separarea de alte elemente cît şi în determinarea lui spectrofotometrică.

În această lucrare, se studiază reacţia ionului de zirconiu cu un colorant azoic şi anume 2-hidroxi-5-nitrobenzen-azo-2-naftol. Reactivul este insolubil în apă şi în soluţii acide; e uşor solubil în medii alcaline. În alcool e puţin solubil, însă în acetonă se dizolvă mai bine. El funcţionează ca un indicator de pH, schimbîndu-şi culoarea de la galben (în mediu acid) la violet (în mediu alcalin). În figura 1 sînt prezentate spectrele de absorbţie ale reactivului la diferite pH-uri.

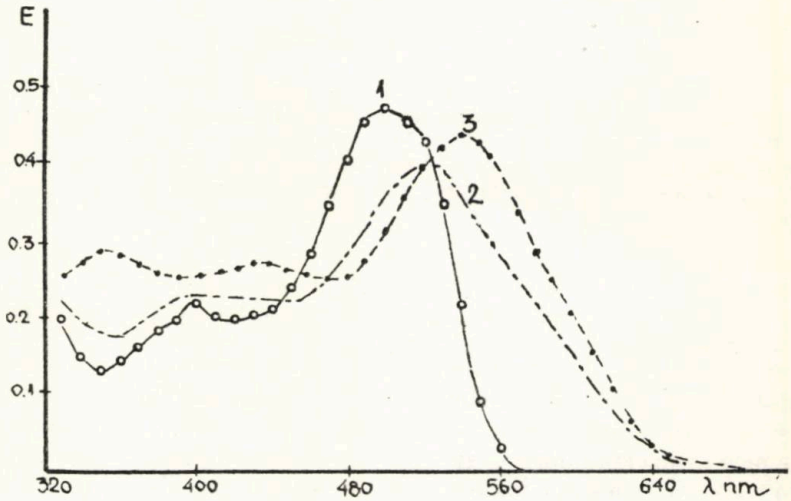


Fig. 1. Influenţa pH-ului asupra spectrului de aborbţie al reactivului
1 — pH = 1—3,1,
2 — pH = 6
3 — pH = 13

Se constată că în intervalul de pH 1—3,1 reactivul are acelaşi maxim de absorbţie situat la $\lambda = 500$ nm şi aceeaşi extincţie.

Reactivul reacţionează în acest interval de pH cu ionul de zirconiu şi se propune pentru determinarea spectrofotometrică a acestui element.

Partea experimentală

— Soluţii folosite:

Soluţii $1 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-3}$, $4 \cdot 10^{-3}$ M $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ în HCl 0,2N
Soluţie $2 \cdot 10^{-3}$ M reactiv în acetonă
Soluţie 0,2 N HCl

— Aparatură:

Spectrofotometru Beckman DB,
Spectrofotometru VSU-1 Carl Zeis-Jena

Din studiul influenţei solventului (acetonei) asupra reacţiei zirconiului cu reactivul propus, s-a constatat că la un raport fază apoasă-acetonă mai mare de 1,4: 1, reactivul şi compusul încep să precipite; la un raport mai mic, compusul şi respectiv reactivul prezintă o solubilitate perfectă însă intensitatea culorii compusului scade. Probele au fost efectuate în baloane cotate de 25 ml. Condiţiile optime corespund la 14 ml. fază apoasă şi 11 ml acetonă.

Urmărindu-se variaţia densităţii optice în funcţie de lungimea de undă, s-a constatat că absorbţia maximă a reactivului este la 500 nm, iar a compusului la 520 nm. Cum la această lungime de undă absorbţia reactivului este puternică, măsurătorile s-au făcut la 560 nm, unde extincţia compusului faţă de proba martor este maximă (figura 2)

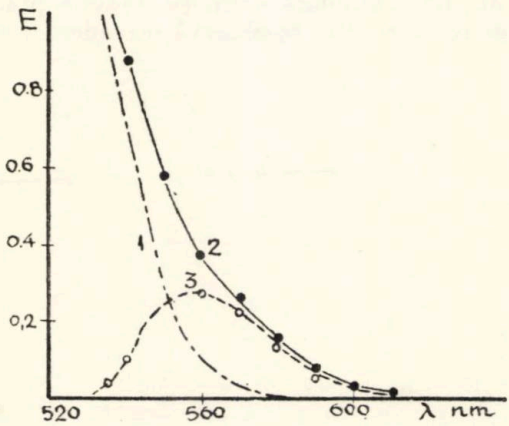


Fig. 2. Spectrul de absorbţie al reactivului faţă de apă (1), al compusului faţă de apă (2) şi de reactiv (3)

În continuare s-a urmărit influenţa acidităţii asupra intensităţii culori, compusului. Din figura 3, rezultă că aciditatea mediului influenţează puţini ducînd la micşorarea extincţiei. Rezultate bune s-au obţinut la un adaus de

1—5 ml HCl 0,2 N pentru 25 ml, adică la o concentrație a ionilor de hidrogen cuprinsă între $8 \cdot 10^{-3}$—$4 \cdot 10^{-2}$.

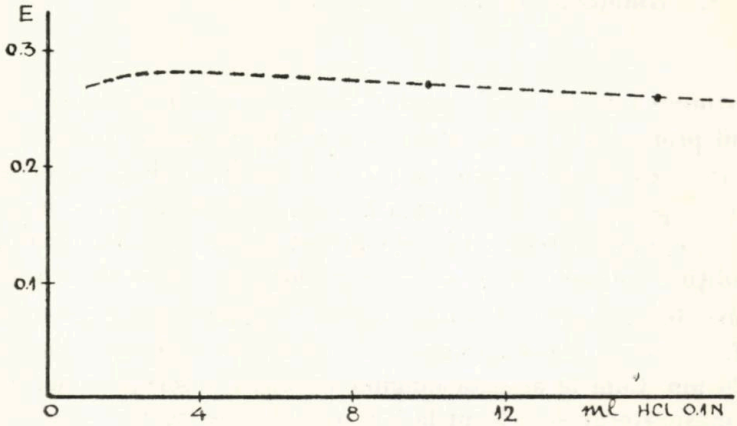


Fig. 3. Influența acidității asupra stabilității compusului: 1ml sol $1 \cdot 10^{-3}$ M Zr + 1 ml reactiv $2 \cdot 10^{-3}$ M, $\lambda = 560$ nm

În figura 4, se dă influența reactivului; se constată că extincția crește pentru 1 ml soluție de zirconiu $1 \cdot 10^{-3}$ M, pînă la un adaus de 0,8 ml soluție de reactiv $2 \cdot 10^{-3}$ M. În continuare extincția rămîne practic constantă și numai la un exces mare de reactiv se observă o scădere a extincției.

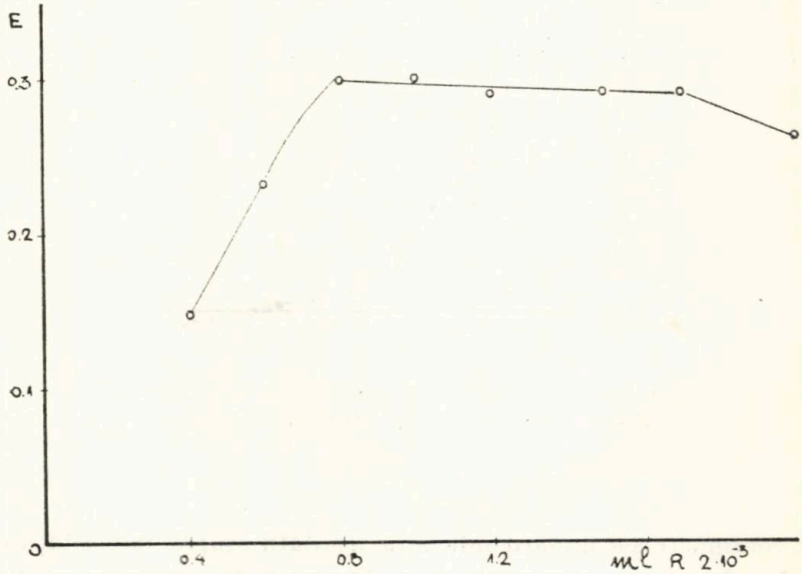


Fig. 4. Influența reactivului: 1 ml sol. 1 10^{-3} M Zr + 4 ml HCl 0,2 N, $\lambda = 560$ nm

Pentru stabilirea raportului de combinare, s-a aplicat metoda variaţiilor continue a lui Job (19). Din graficul 5, rezultă că raportul stoechiometric de combinare, în condiţiile noastre de lucru, reactiv-zirconiu este 1 : 1.

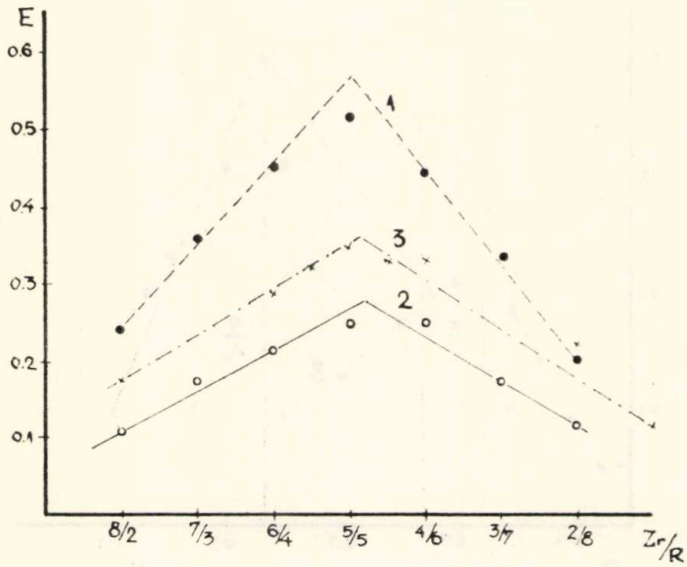


Fig. 5. Studiul seriilor izomolare: 4 ml HCl 0,2 N, $\lambda = 560$ nm

1 – $[Zr] = [R] = 4 \cdot 10^{-3}$ M
2 – $[Zr] = [R] = 2 \cdot 10^{-3}$ M
3 – $[Zr] = [R] = 3 \cdot 10^{-3}$ M

Constanta de instabilitate a compusului s-a determinat din studiile seriilor neizomolare, care sînt prezentate în figura 6; valoarea constantei s-a calculat după formula:

$$K = \frac{[C^{m+n-1} \cdot p^{n-1}[(pm + n)x - n]^{m+n}}{[m^{n-1} \cdot n^{m-1}(p - 1)^{m+n-1}]\,[n - (m + n)x]}$$

unde: m şi n sînt coeficienţii reacţiei de tipul $mA + nB = A_mB_n$, C concentraţia molară a lui A, iar p raportul dintre concentraţia molară a lui B şi A. Valoarea medie a constantei de instabilitate s-a găsit egală cu $K = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$.

În urma acestor studii, s-a verificat aplicabilitatea legii Lambert-Beer; ea este respectată în domeniul de concentrație 0,8 — 8 μg Zr/ml.

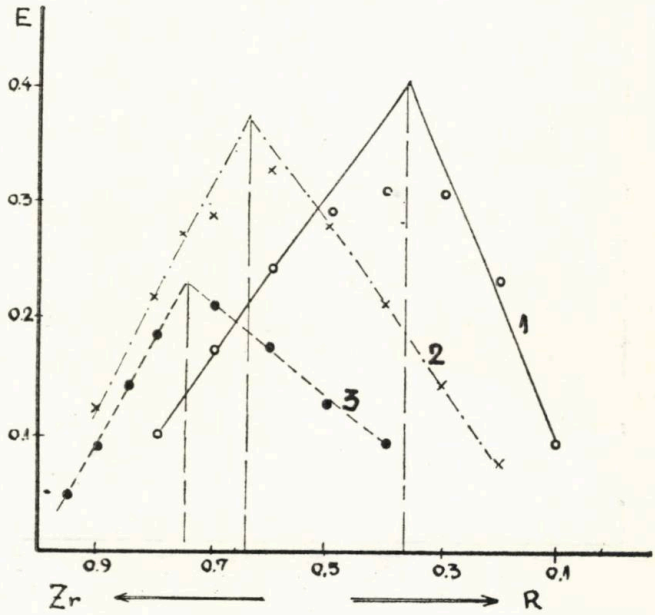


Fig. 6. Studiul seriilor neizomolare: 4 ml HCl 0,2 M, λ = 560 mm

1 — [Zr] = 4 . 10^{-3} M și [R] = 2 . 10^{-3} M

2 — [Zr] = 2 . 10^{-3} M și [R] = 4 . 10^{-3} M

3 — [Zr] = 1 . 10^{-3} M și [R] = 4 . 10^{-3} M

Studiul interferențelor. Deaorece stabilitatea complexului nu este prea mare, anionii, care au proprietatea de a forma combinații complexe cu zirconiu, interferă. Din figura 7, se constată că spectrele de absorbție ale compușilor de zirconiu și hafniu sînt asemănătoare și deci, zirconiul nu se poate determina în prezența hafniului. În schimb, spectrul de absorbție al compusului cu toriu este puțin deplasat. Zirconiul s-ar putea determina în prezența lui la λ = 580 nm, însă metoda este puțin sensibilă la această lungime de undă. Ionul UO_2^{2+} nu absoarbe în condițiile de determinare a zirconiului. S-a

determinat zirconiul în prezenţa acetatului de uranil pînă la raportul $Zr - UO_2^{2+}$ egal cu 1:4.

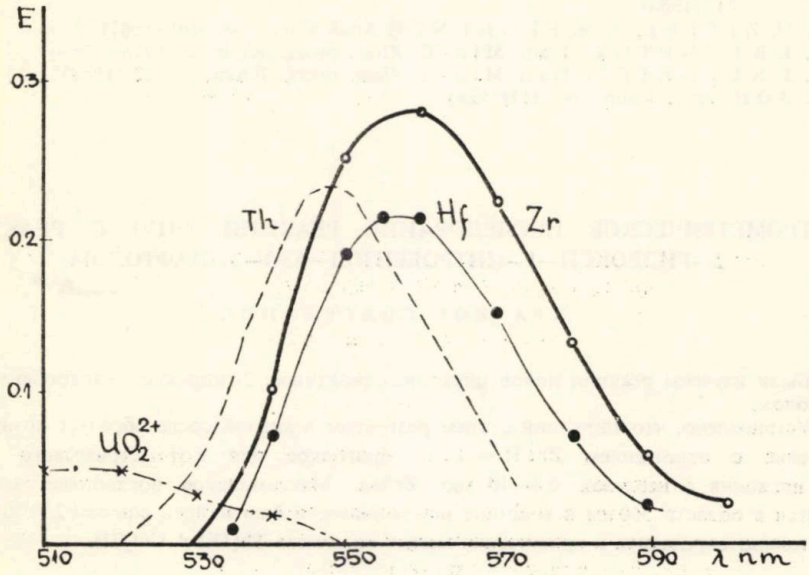


Fig. 7. Studiul comparativ al spectrelor de absorbţie ai compuşilor reactivului cu Zr, Hf, Th şi UO_2^{2+}

Facultatea de Chimie
Catedra de Chimie Analitică

15-XII-1971

BIBLIOGRAFIE

[1] S. V. ELINSON, K. I. PETROV, *Analiticeskaia himia zirconia i hafnia*, Moscova 1965.
[2] I. M. KOLTHOFF, Ph. J. ELVING, S. B. SANDELL, *Treatise on Analytical Chemistry*, Partea II, Vol. 5, New York-London 1961.
[3] A. K. BABKO, T. V. VASILENKO, Zavodsk. Laboratoria *26*, 514 (1960)
[4] A. K. BAVKO, T. V. VASILENKO, Zavodsk. Laboratoria *27*, 3(1961)
[5] A. K. BABKO, T. V. VASILENKO, Zavodsk. Laboratoria *27*, 64 (1961)
[6] S. V. ELINSON, N. A. MIZOIAN, Zavodsk. Laboratoria *27*, 799 (1961)
[7] V. I. KUZNEŢOV, L. M. BUDANOVA, G. M. MATROSOV Zavodsk. Laboria, *22*, 406 (1956)
[8] S. B. SAVVIN, Talanta *8*, 673 (1961)
[9] Gr. POPA, S. MOLDOVEANU, *Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici*, Ed. tehnică-Bucureşti 1969.
[10] K. CHENG, Talanta *2*, 186 (1959)
[11] C. A. TATAEV, V. K. GUSEINOV, Zhur. analit. Khim *26*, 829 (1971)
[12] J. P. YOUNG, J. R. FRENCH, Anal. Chem. *30*, 422 (1958)

[13] K. CHENG, Anal. Chim. Chim. Acta *28*, 41(1963).
[14] GR. POPA G. BAIULESCU, I. PARALESCU, DOINA MIRCEA Analele Universităţii Bucureşti, Seria Chimie *XI*(3), 77(1962)
[15] C. DRĂGULESCU, T. SIMONESCU, Septimia Policec Talanta *11*, 747 (1964)
[16] E. H. ZITTEL, T. M. FLORENCE Anal. Chem. *39*, 320 (1967)
[17] V. I. KUZNEŢOV, Fan Min-E Zhur. neorg. Khim. *5*, 1375 (1960)
[18] V. I. KUZNEŢOV, Fan Min-E Zhur. neorg. Khim. *7*, 422 (1962)
[19] P. JOB, Ann. Chim. *10*, 111(1928)

СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ Zr(IV) С РЕАКТИВОМ 2—ГИДРОКСИ—5—НИТРОБЕНЗОЛ—АЗО—2—НАФТОЛОМ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Были изучены реакции ионов циркония с реактивом 2-гидрокиси-5-нитробенз ол-азо-2-нафтолом.

Установлено, что цирконий с этим реагентом в кислой среде образует комплексное соединение с отношением Zr : R = 1 : 1, пригодное для фотометрического определения циркония в перделах 0,8—10 мкг. Zr/мл. Максимальное поглощение комплекса находится в области 560 нм и констант неустойчивости был найден равным 2,5. 10^{-3}. Цирконий можно определить в присутствии малых количеств Th(IV) и UO_2(II).

ÉTUDE SPÉCTROPHOTOMÉTRIQUE DE LA RÉACTION DE ZIRCONIUM AVEC LE 2-HYDROXY-5-NITROBENZÈNE-AZO-2-NAPHTOL

RÉSUMÉ

On étudie la réaction des ions de zirconium avec le réactif 2-hydroxy-5-nitrobenzène-azo-2-naphtol.

La combinaison formée présente un maximium d'absorbtion à 560 nm et elle est stable en milieu acide. Le rapport de combinaison, réactif — zirconium, est 1 : 1 et la constante d'instabilité a eté estimée à 2,5 . 10^{-3}.

On peut utiliser le réactif pour déterminer le zirconium entre 0,8 — 10 μg Zr/ml. Les anions complexants agissent en perturbateurs. On peut déterminer le zirconium en présence de petites quantités de Th et de UO_2^{2+}.

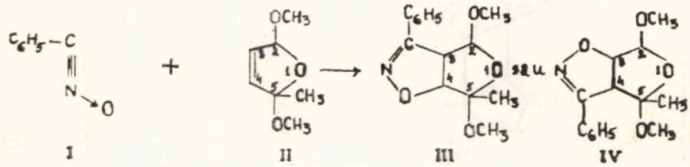
CICLOADITII 1,3-DIPOLARE

Nota VII — Cicloadiția 1,3-dipolară a benzonitriloxidului la 2,5-dimetoxi-5-metildihidrofuran

BĂRBULESCU N., LAZĂR R.

În prezenta lucrare s-a efectuat cicloadiția 1,3-dipolară a benzonitriloxidului la 2,5-dimetoxi-5-metil-dihidrofuran, obținîndu-se aductul izoxazolinic corespunzător, a cărui structură și conformație a fost dovedită cu ajutorul spectroscopiei RMN.

Continuînd studiul reacțiilor de cicloadiție ale nitiloxizilor la sisteme ciclice nesaturate pentaatomice [1, 2], s-a efectuat cicloadiția benzonitriloxidului (I) la 2,5-dimetoxi-5-metil-dihidrofuran (II) [6].



Efectuîndu-se reacția cu cantități echimoleculare de benzonitriloxid și derivat dihidrofuranic, s-a obținut un amestec de aduct izoxazolinic III (sau IV) și difenilfuroxan. Purificarea s-a făcut prin recristalizare fracționată. Cromatografia în strat subțire efectuată la compusul obținut arată că aductul este unitar, reacția decurgînd într-un singur sens.

Pentru a preciza orientarea adiției, s-a efectuat spectrul RMN al compusului obținut (figura 1).

În spectrul RMN, se constată prezența unui multiplet centrat la $\delta = 7{,}57$ ppm, caracteristic protonilor aromatici.

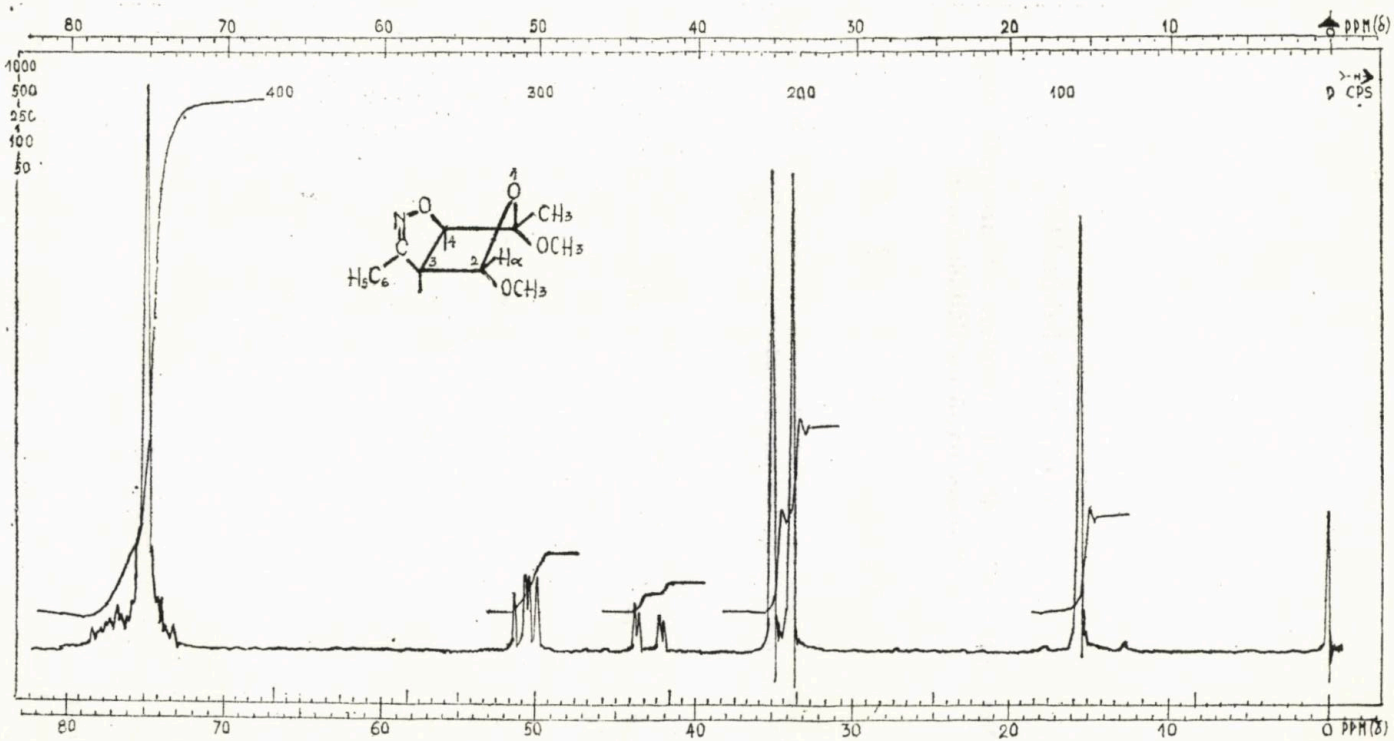

80
70
60
50
40
30
20
10
0 PPM(δ)
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
0 CPS
CH3
OCH3
Hα
OCH3
H5C6
O
N
O
C
1
2
3
4

Fig. 1

Protonii H—C(2); H—C(3) și respectiv H—C(3), H—C(4) sînt cuplați vicinal, formînd un spectru de tip ABX constituit din două cuartete asimetrice, în care:

$$J_{AB} > J_{BX} \text{ iar } J_{AX} = 0$$

Cuartetul centrat la $\delta = 5{,}058$ ppm este alcătuit, de fapt, din două dublete independente care aparțin protonilor H—C(2) și H—C(4) care au, aproximativ, aceeași deplasare chimică și anume: dubletul format din cele două semnale externe ale cuartetului aparțin protonului H—C(4)-structura III — și reprezintă partea de la cîmp mai scăzut a unui spectru AB pe care acesta îl formează cu protonul vicinal H—C(3) ($J_{3,4} = 9$ cps). Se atribuie protonului H—C(4) acest dublet larg de la cîmp mai scăzut, datorită efectului inductiv atrăgător de electroni al oxigenului din ciclul 3,4-izoxazolinic, vecin [3]. Lipsa unei scindări suplimentare a acestor semnale justifică structura III, în care protonul H—C(4) poate da un cuplaj vicinal numai cu H—C(3).

Dubletul strîns din interiorul aceluiași cuartet se atribuie protonului H—C(2) cuplat vicinal cu protonul H—C(3) ($J_{2,3} = 1{,}5$ cps).

Protonului H—C(3) îi aparține cuartetul simetric centrat la $\delta = 4{,}29$ ppm, datorat cuplării vicinale atît cu H—C(4) cît și cu H—C(2).

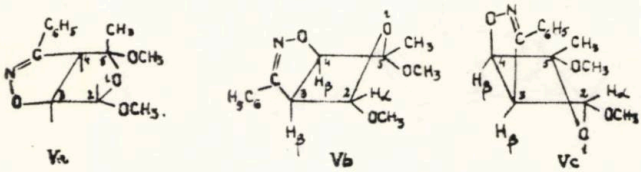
Atribuirile exacte de deplasare chimică ale tuturor protonilor aductului izoxazolinic (III) sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul nr. 1

Compusul	H-C(2)	H-C(3)	H-C(4)	OCH_3-C(5)	OCH_3-C(2)	CH_3-C(5)	Solvent
III	5,042	4,29	5,052	3,49	3,37	1,54	$CDCl_3$

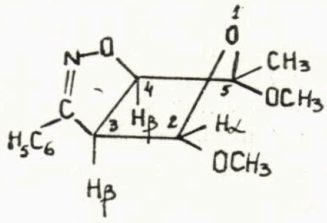
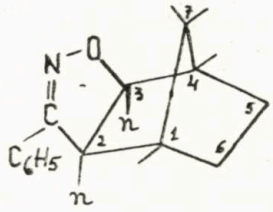
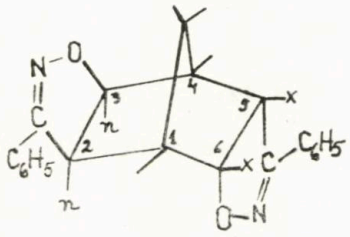
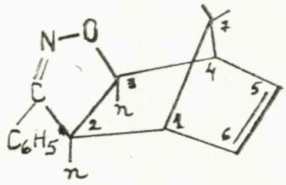
Valorile constantelor de cuplare vicinală $J_{3,4} > J_{2,3}$, permit să se stabilească unele detalii de structură și anume: protonii vicinali H—C(3) și H—C(4) au configurație *cis* iar atomul H—C(2) are configurație *trans* în raport cu H—C(3).

Faptul că $J_{3,4} = 9$ cps iar $J_{2,3} = 1{,}5$ cps implică probabilitatea ca scheletul tetrahidrofuranic să fie ușor deformat într-o conformație „anvelopă" Vb sau Vc:

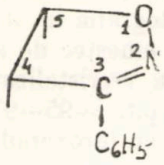
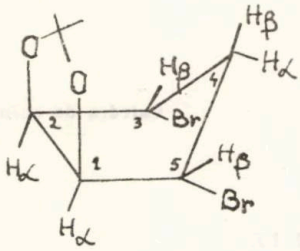


Pentru comparare, am considerat derivații nobornanici VI [4], VII [3], derivatul norbornenic VIII [3], sistemul izoxazolinic nesubstituit IX [4] și 1,2—izopropiliden-cis-diol-3,5-dibromiciclopentanul X [5].

Tabelul nr. 2

Compusul nr.	Formula	J (cis) (cps)	J (trans) (cps)	Lit.
Vb		$J_{3\beta,\,4\beta} = 9$	$J_{2\alpha,\,3\beta} = 1,5$	
VI		$J_{2n,\,3n} = 8,2$	$J_{1,\,2n} = J_{4,\,3n} = 0$	[4]
VII		$J_{2n,\,3n} = 8,5$ $J_{5x,\,6x} = 11,5$	$J_{1,\,2n} = {}_{4,\,3n}J = 0$ $J_{1,\,6x} = 4,5$ $J_{4,\,5x} = 5,5$	[3]
VIII		$J_{2n,\,3n} = 8,5$	$J_{1,\,2n} = J_{4,\,3n} = 0$	[3]

Tabelul nr. 2 (continuare)

Compusul nr.	Formula	J (cis) (cps)	J (trans) (cps)	Lit.
IX		$J_{4,5} = 11{,}5$	—	[4]
X		—	$J_{1\alpha\,5\beta} = J_{2,3} = 0{,}8$	[5]

Urmărind datele prezentate în Tabelul 2 se observă: constanta de cuplare $J_{3\beta,4\beta}$(cis) în compusul V, are valoare comparabilă cu constanta de cuplare $J_{2n,3n}$ (cis) în compușii VI, VII și VIII, în timp ce $J_{5x,6x}$(cis) în VII este cu mult mai mare (11,5 cps), avînd aceeași valoare cu constanta de cuplare J(cis) din 3-fenil- 2-izoxazolina IX [4]. Acest lucru pledează în favoarea structurii Vb. deoarece atît structura V a cît și Vc, conform celor discutate mai sus, ar conduce la valori mai mari ale constantei de cuplare vicinală J(cis).

Pe de altă parte, faptul că $J_{2\alpha,3\beta}$ are o valoare scăzută (1,5 cps), este de asemenea în acord cu conformația Vb, unde unghiul diedru al protonilor vicinali trans este comparabil atît cu acela al protonilor H_α—C(1) și H_β—C(5) din X [5], (unde $J_{1\alpha,5\beta} = 0{,}8$ cps) cît și cu H—C(1) și H_n—C(2), din VI, VII și VIII al căror cuplaj este nul, în timp ce cuplajul protonilor H—C (1) și H_x—C(6) în VII, atinge 4,5 cps (respectiv $J_{4,5x} = 5{,}5$ cps).

Partea experimentală

2,5-Dimetoxi-5-metildihidrofuranul (II), a fost preparat conform metodei Clauson-Kaas [6].

Aductul izoxazolinic (Vb)

O soluție eterică răcită, de benzonitriloxid, proaspăt obținută — prin dehidroclorurarea benzalcloroximei (4,5 g; 0,028 moli) sub acțiunea trietil-

aminei la 0°, s-a adăugat la soluţia eterică conţinînd 4 g (0,028 moli), 2,5-dimetoxi-5-metildihidrofuran. Amestecul de reacţie se menţine la reflux pe baie de apă timp de două ore, apoi se lasă în repaus la temperatura camerei pînă a doua zi. După îndepărtarea eterului, rămîne un reziduu uleios care prin răcire şi adăugarea unei mici cantităţi de metanol, se transformă în cristale (2,22 g) cu p.t. = 96—111°C. După recristalizare din etanol, s-au separat cristale aciculare cu p.t. = 112—114°C, care nu dau depresiune a punctului de topire mixt cu difenilfuroxanul. Filtratul etanolic s-a concentrat la sec şi s-au obţinut cristale cu p.t. = 93—105°. Cromatografia în strat subţire efectuată la această fracţiune indică prezenţa unui amestec de aduct şi difenilfuroxan. De aceea solidul cu p.t. = 93—105° s-a recristalizat fracţionat din metanol, izolîndu-se o fracţiune de cristale cu p.t. = 95—97° care practic, nu mai dă depresiune a punctului de topire mixt cu furoxanul. Cromatografia în strat subţire confirmă puritatea produsului.

Analiză de azot:

$C_{14}H_{19}O_4N$(Vb): N% găsit = 5,70
calc. = 5,28

4 VII 1972

Catedra de chimie organică

BIBLIOGRAFIE

[1] Nota V: Bărbulescu N., Lazăr, R., Rev. Chim. (Bucureşti), *22*, (3), 133 (1971)

[2] Nota VI: Bărbulescu N, Lazăr R., Rev. Chim. (Bucureşti), *23*, (3) 135 (1972)

[3] Cocu F. G., Lazăr R., Bărbulescu N., Rev. Chim. (Bucureşti), *19* (11) 625 (1968)

[4] Sustmann, E., Huisgen, R., Huber H., Chem. Ber., *100*, 1802 (1967)

[5] Cocu F. G., Wolczunowicz, G., Bors L., Posternak, Th., Helv. Chim Acta *53*, 739 (1970)

[6] Clauson-Kaas N., Limborg F., Farstorp, J., Acta Chem. Scand., *2*, 109 (1948).

1,3 БИПОЛЯРНЫЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

VII. 1,3 Биполярное циклоприсоединение бензонитрил —Н— окиси на 2,5 — диметокси —5— метил-дигидрофуран.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Описано получение 3-фенил-Δ2-изоксазолина (III) при 1,3-биполярного циклоприсоединения бензонитрил—Н—окиси к 2,5-диметокси—5—метил-дигидрофураном.

ПМР-спектр этого соединения, сравнился с спектрами других Δ2-изоксазолинов и оправдалась его конфигуряция.

1,3-DIPOLAR CYCLOADDITIONS

VII. 1,3-Dipolar cycloaddition of benzonitrile oxide to 2,5-dimethoxy-5-methyl-dihydrofuran

ABSTRACT

The synthesis of 3-phenyl-Δ2-isoxazoline (III) by benzonitrile oxide 1,3-dipolar cycloaddition to 2,5-dimethoxy-5-methyl-dihydrofuran is described. Its NMR spectrum was studied in relation to other Δ2-isoxazoline. By complete assignement of the chemical shifts and coupling constants it was possible to show some conformational features of this compound.

A SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE Zn^{2+} — SOLOCHROME VIOLET RS AND Cd^{2+} — SOLOCHROME VIOLET RS COMPLEXES

V. CROITORU A. DEAC and F. PÎRLOG

Carrying on our researches about some compounds of bivalent and trivalent metallic ions with the organic reagent Solochrome Violet RS (Na-salt of the 1-phenol-4-sulphonic-azo-2 hydroxynaphtyl acid), in the present paper a spectrophotometric study of the complexes formed in aqueous solution by zinc and cadmium ions with this reagent, is undertaken.

Based on the results obtained studying the best conditions required in the formation of zinc and cadmium complexes, new methods for the determination of these ions, as well as the formation ratio and specification of the degree of stability of the complexes mentioned above were established.

The literature does not give any indication concerning the spectrophotometric study of the systems described in this work. The reagent Solochrome Violet RS was still used for the spectrophotometric determination of molybdenum [1], zirconium [2, 3], chromium [4], gallium [5], aluminium [6], indium [7] and of the uranyl ion [8].

Experimental

Reagents

— aqueous solution of zinc chloride (p.a.) Merck and cadmium chloride (p.a.) J. D. Riedel-Berlin
— aqueous solution of Solochrome Violet RS (p.a.) Serva
— buffer solutions.

Apparatus

— a Beckman, model DB spectrophotometer
— a MV 11 Clamann Granhert, Dresden pH-meter.

Establishment of the best conditions of reaction

The main factors affecting the equilibrium of the reaction metallic ion-organic reagent, in aqueous solution, in a spectrophotometric study are: the pH, the concentration of the reagent, the time and the temperature.

The of maximum absorbtion of the compounds was also investigated. The 10^{-3} M aqueous solutions used were prepared by solving the reagent, the zinc and cadmium chlorides in the amounts required of water at room temperature.

Volumetric flasks of 25 cm^3 and cells of width were also employed.

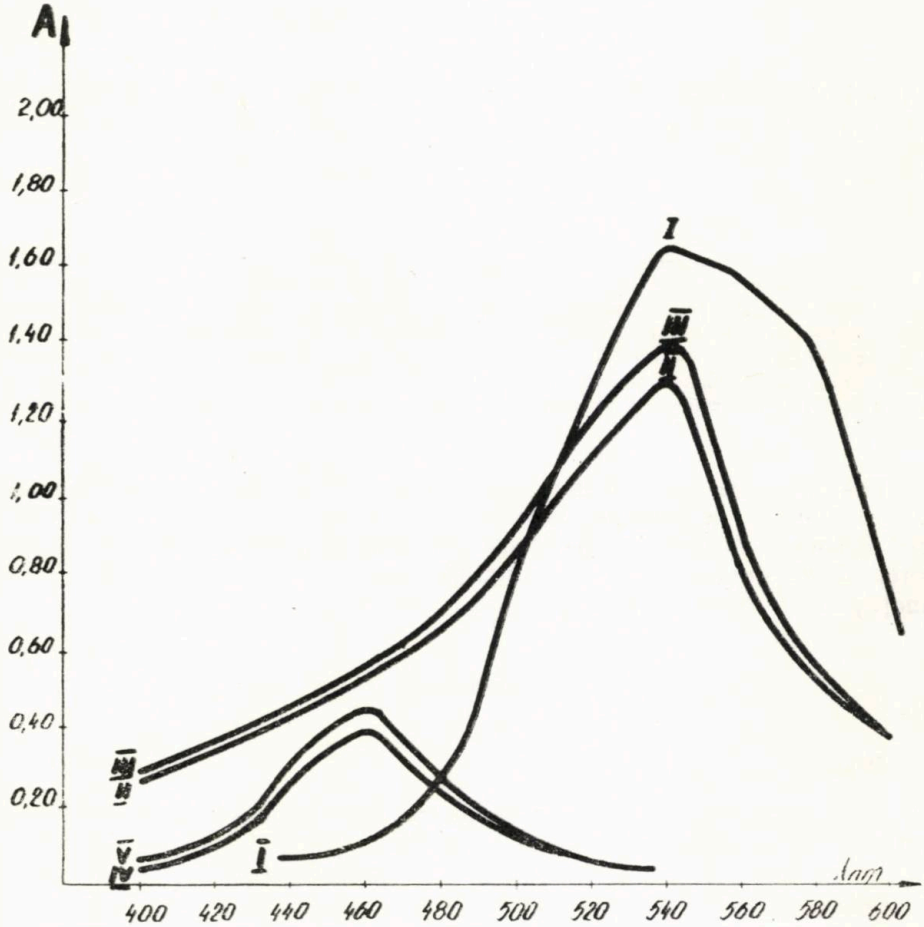


Fig. 1. The absorbtion curves at pH = 9,8

I. Absorbtion curve of the reagent against water (5 cm^3 R 10^{-3} M solution)

II. Absorbtion curve of the compound Zn^{2+} – R against water (2 cm^3 Zn^{2+} ion 10^{-3} M solution + 5 cm^3 R 10^{-3} M).

III. Absorbtion curve of the compund Cd^{2+} – R against water (2 cm^3 Cd^{+2} ion 10^{-3} M solution + 5 cm^3 R 10^{-3} M)

IV. Absorbtion curve of the compound Zn^{2+} – R against the reagent (2 cm^3 Zn^{+2} ion 10^{-3} M solution + 5 cm^3 R 10^{-3} M solution)

V. Absorbtion curve of the compound Cd^{2+} – R against the reagent (2 cm^3 Cd^{2+} ion 10^{-3} M solution + 5 cm^3 R 10^{-3} solution).

From the examination of the absorbtion spectra of the compunds formes (fig. 1), the optimum absorbtion (460 nm) was established.

The reagent is noted R in the figures.

The optimum pH was established, based on the study of the variation of the optical absorbtion with the pH of the solutions (fig. 2).

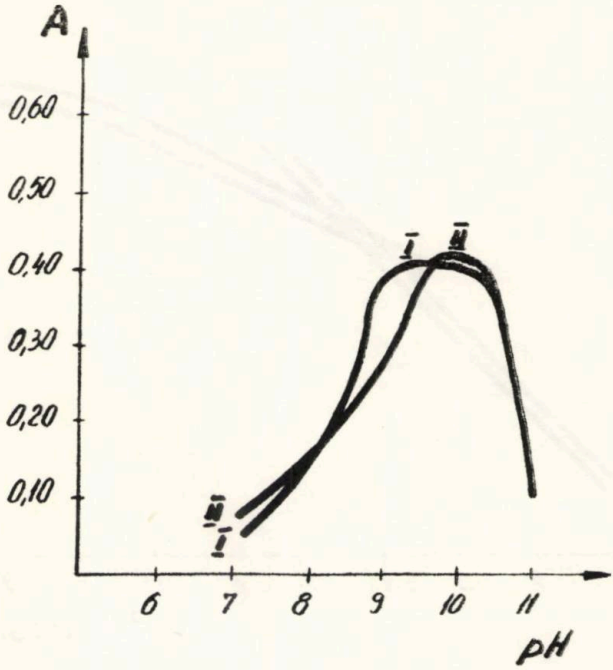


Fig. 2. Variation of optical absorbtion with pH; = 460 nm (2 cm³ metallic ion 10^{-3} M solution + 5 cm³ R 10^{-3} M solution)

I. for zinc
II. for cadmium

The analysis of the curves (fig. 2) leads to the conclusion that in pH range (9—10 for zinc and 9,5—10 for cadmium) the absorbtion is maximum and keeps constant.

In these pH ranges solutions of the complexes are red and the solution of the reagent is blue violet. The pH = 9,8 (realized with the buffer NH_3—NH_4Cl) was choosen to carry aut the determinations.

Plloting a lot of curves, aptical absorbtion against wavelenght at different pH — values, no intersection point was obtained. From the nonexistence of isosbetic points (points of equal optical absorbtion) it can be concluded that a single compund metallic ion — reagent is forming in solution.

The fig. 3 indicates the variation of optical absorbtion of the compunds with the concentration of the reagent.

The optical absorbtion keeps fairly constant beginning with 8—9 cm³ reagent for 2 cm³ metallic ion solution of the some molar concentration.

The formation of the complexes may be considered instantaneous because time does not practically affect the establishment of the equilibrum; it has been stated that the optical absorbance keeps constant even some days.

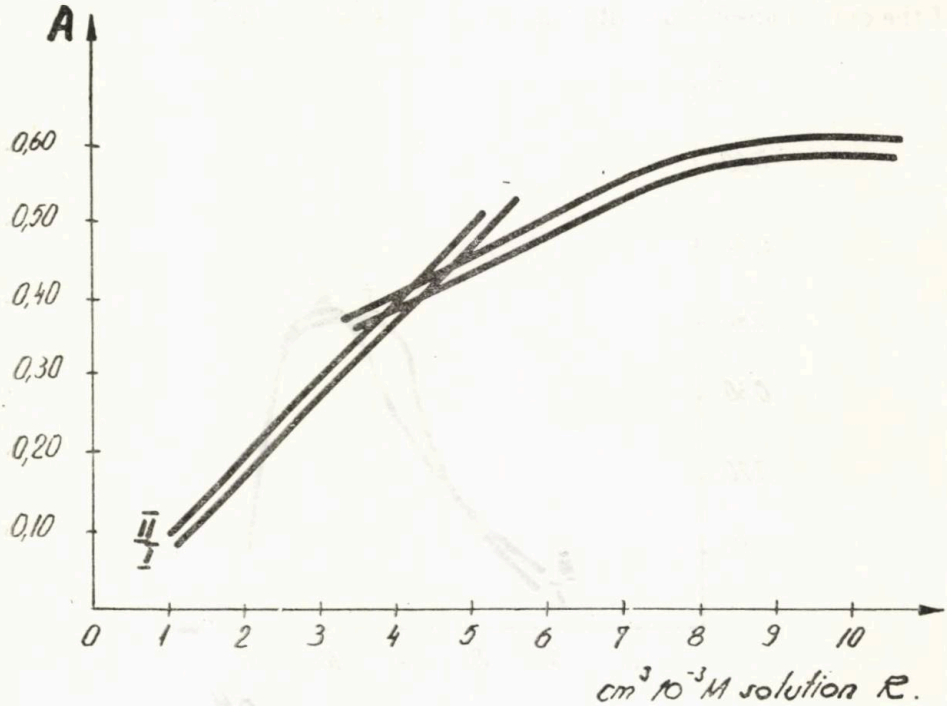


Fig. 3 Variation of the opical absorbtion with the concentration of the reagent = 460 nm, pH = 9,8 (2 cm^2 metallic ion 10^{-3} M solution + R 10^{-3} M solution)
I. for Zn^{2+}
II. For Ca^{2+}

The experiments performed in the purpose to notice the influence of the temperature have shwen that the optical absorbtion falls down with the raise of temperature.

The spectrophotometric determinations of zinc and cadmium

Based on these first qualitative conclusions, the optical absorbtion against metal ion μg (cm^3 was plotted, in the purpose to find the limits of concentration in which the Bouguer-Lambert-Beer law, is holding.

From the several standard curves which were drawen two were held back (fig. 2) and namely: curve I: (10^{-3} M zinc chloride solution with T = = 58 μg Zn^{2+}/cm^3) and curve II (10^{-3} M cadmium chloride solution with T = = 110 μg Cd^{2+}/cm^3).

The procedeum was: in 25 cm^3 volumetric flasks, to different zinc and cadmium solutions, the some volume of reagent solution (10 cm^3 MR solution) was added, then the volume was adjusted with pH = 9,8 buffer solution.

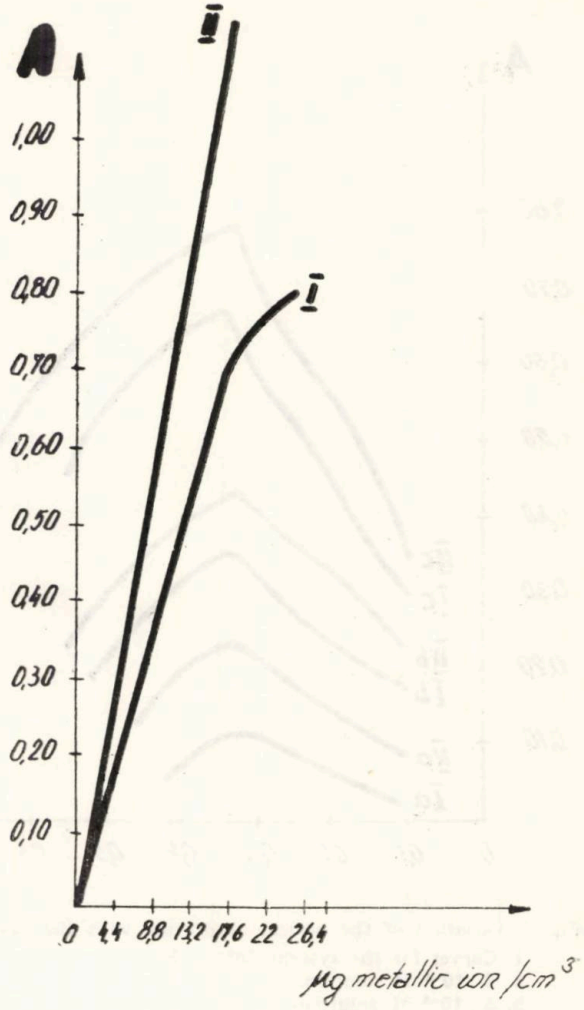


Fig. 4. Standard curves
I. Variable volumes of Zn^{2+} solution with T = 58 μg Zn^{2+}/cm^3 and 10 cm^3 R 10 10^{-3} M solution
II. Variable volumes of Cd^{+2} solution with T = 110 μg Cd^{2+}/cm^3 and 10 cm^3 R 10^{-3} M solution

The spectrophotometric determination were carried out at = 460 nm, immediately after the preparation of the solutions

The standard curves show that proportionality of the optical absorbtion with the metallic ion concentration is observed for zinc in the limits 0,30—13,2 μg Zn^{2+}/cm^3 solution; for cadmium in the limits 0,50—1,76 μg Cd^{2+}/cm^3 solution.

The molar extinction coefficient „ε" es:

— for zinc 2600 $mols^{-1}$ cm^{-1}

— for cadmium 7650 $mols^{-1}$ cm^{-1}

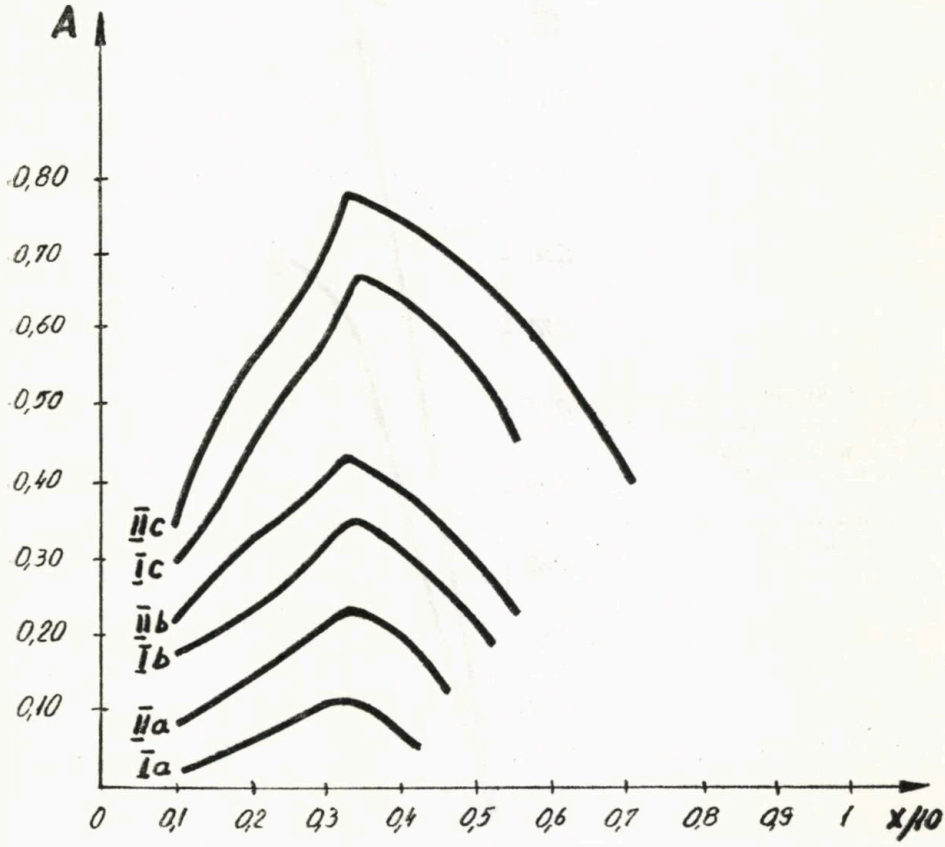


Fig. 5 Variation of the optical absorbtion with the molar fraction of the metallic ion

I. Curves for the system Zn^{2+} — R
a. $2 \cdot 10^{-4}$ M solutions
b. $5 \cdot 10^{-4}$ M solutions
c. 10^{-3} M solutions
II. Curves for the system Cd^{2+} — R
a. $2 \cdot 10^{-4}$ M solutions
b. $5 \cdot 10^{-4}$ M solutions
c. 10^{-3} M solutions

The study of the stoechiometric composition of the compunds formed

In the systems investigated a single complex is formed in solution, in order to establish the molar ratio of combination, the spectrophotometric titration (fig. 3), as well as the method of continuous variations of Job were employed.

The spectrophotometric titration uses the variations of the optical absorbtion, on adding variable volumes of reagent to the same volume of metallic ion, for the equimolar concentrations of the reagents. Among all the graphs drawn only the two ones in the fig. 3, were retained; it results that the point of intersection of the two strainght lines is for ratio metallic ion/R = 1/2.

The principle of the continuous variations method is based on the mixing of equimolar solutions (x volume ionic metallic solution and 1-x reagent solution).

The optical absorbtion is measured for a series of mixtures with x varying form a to 1. For a certain volume of x, the optical absorbtion will pass through a maximum, and the position of the maximum on the curve, optical absorbtion — molar fraction of the metallic ion hangs only on the ratio of the stoechiometric coefficients.

The fig. 5 shows the results obtained, applying Job's method for three series of equimolar solutions ($2 \cdot 10^{-4}$ M, $5 \cdot 10^{-4}$ M and 10^{-3} M).

These curves show clearly that in the 3 cases a maximum of the optical absorbtion was obtained for the ratio metallic ion/R = 1/2.

Determinêtion of the stabilizy constants using the method of continuous variations (Job)

The application of the method of Job to determine the stability of the complexes is possible only when a single complex is forming in solution and when other secondary reactions do not occur.

Considering the equilibrum of formation for the complex

$$mA + nB \text{ ——— } AmBn$$

P. Job has stated that when taking a volume (1—x) from the solution containing the component A (metallic ion) with the concentration C mols/1 and mixing with a volume x from the solution containing the component B with the concentration $C' = pC$ mols/1, it is possible to calculate for which x volume, the concentration of the complex formed is maximum. The value of x, corresponding to the maximum concentration of the complex (X_{max}) is to be found from the graph giving the variation of the optimum absorbtion plotted against the molar fraction of the reagent, when non equimolar.

Solutions are employed X_{max} is the value of X corresposding to the maximum of the curve.

P. Job states the equation expressing the instability constant of the complex:

$$K_{inst} = \frac{C^{m+n-1} \cdot p^{n-1} (pm + n) X_{max} - n^{m+n}}{m^{n-1} \cdot n^{m-1} \cdot (p - 1)^{m+n-1} n - (m + n) X_{max}}$$

where: m and n are molar indices of the formation reaction of the complex

p — ratio of the molar concentrations of the ligand (B) and of the metallic ion (A)

X_{max} — molar fraction of the reagent corresponding to the maximum optical absorbtion.

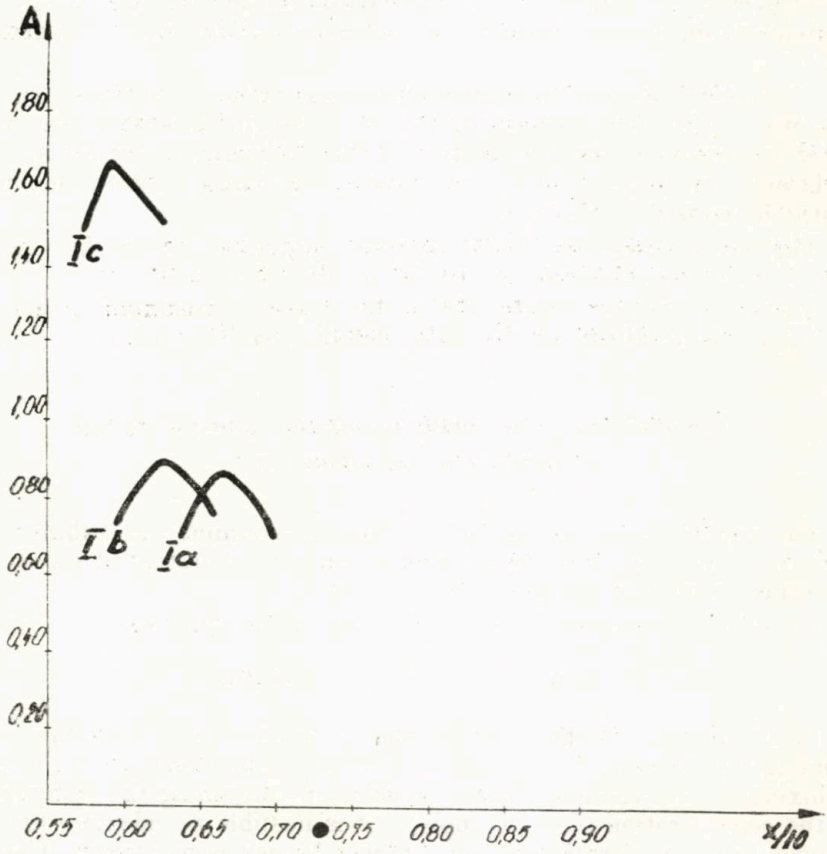


Fig. 6. Variation of the optical absorbtion with the molar fraction of the reagent (= 460 nm $pH = 9,8$)

I a — $5 \cdot 10^{-4}$ M Zn^{2+} solution + 10^{-3} M — R solution

I b — $3,3 \cdot 10^{-4}$ M Zn^{+2} solution + 10^{-3} M — R solution

I c — $5 \cdot 10^{-4}$ M Zn^{2+} solution + $2 \cdot 10^{-3}$ M — R solution

For the combination ratio 1/2, the upper equation is expressed in a simpler form:

$$K_{inst} = \frac{C^2 p[(p+2)\,X_{max} - 2]^3}{(p-1)^2\,(2 - 3\,X_{max})}.$$

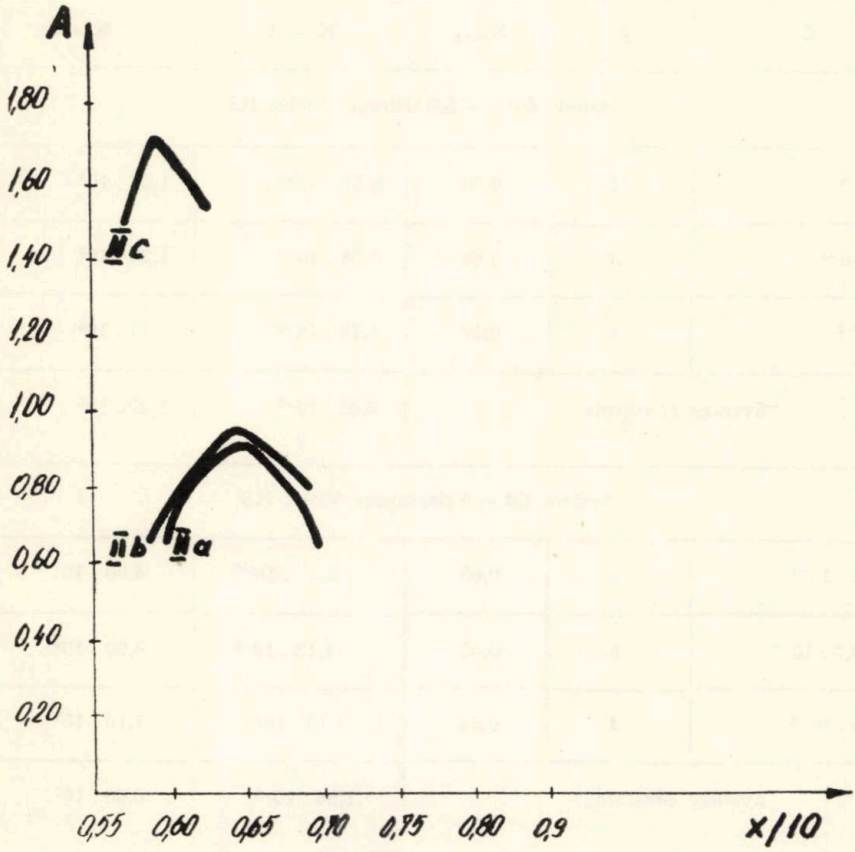


Fig. 7 Variation of the optical absorbtion with the molar fraction of the reagent

II a — $5 \cdot 10^{-4}$ M Cd^{2+} solution + 10^{-3} M R solution
II b — $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ $M Cd^{2+}$ solution + 10^{-3} M R solution
II c — $5 \cdot 10^{-4}$ M Cd^{2+} solution + $2 \cdot 10^{-3}$ M R solution

In the present paper, the instability constant was calculated based on the determination of X_{max} drawing the respective curves for three series of non isomolar solutions (fig. 6 and 7).

Table 1, presents the values of the instability constant, calculated from the experimental data.

The average of the three values gave the instability and the stability constants for the systems Zn^{2+} — Solochrome Violet RS and Cd^{2+} — Solochrome Violet RS respectively.

Table 1

C	p	X_{max}	K inst.	K stab.
System Zn^{2+} — Solochrome Violet RS				
$5 . 10^{-4}$	2	0,66	$6,55 . 10^{-6}$	$1,52 . 10^{5}$
$3,3 . 10^{-4}$	3	0,62	$0,78 . 10^{-6}$	$1,28 . 10^{6}$
$5 . 10^{-4}$	4	0,59	$1,76 . 10^{-6}$	$1,57 . 10^{5}$
average constants:			$3,03 . 10^{-6}$	$5,29 . 10^{5}$
System Cd — Solochrome Violet RS				
$5 . 10^{-4}$	2	0,65	$2,16 . 10^{-6}$	$4,60 . 10^{5}$
$3,3 . 10^{-4}$	3	0,63	$1,13 . 10^{-6}$	$9,00 . 10^{5}$
$5 . 10^{-4}$	4	0,58	$1,40 . 10^{-6}$	$7,10 . 10^{5}$
average constants:			$1,56 . 10^{-6}$	$6,90 . 10^{5}$

Conclusions

On using the reagent Solochrome Violet RS as ligand for the complexation of the bivalent ions Zn^{2+} adn Cd^{2+}, it was possible to determine spectrophotometrically these two ions with good sensitivity.

The reagent as well as the complexes formed being water soluble the working technique is easier no need of extraction, the compounds are stable time lasting and absorb in the visible range of the optical spectrum.

The stability of the two compounds formes in solution is fairly good.

Departament of analytical chemistry

4-VII-1972

REFERENCES

[1] Korkisch J. And Osman M., Z. Anal. Chem., *171*, 107 (1959)

[2] Korkisch J. and Osman M., Z. Anal. Chem., *171*, 3471 (1959)

[3] Korenman M. X., Sheyanova R. P. and Gur'eva M. Z., Khim, Tekhnol., *2*. 292 (1966)

[4] Bentley D. R. and Elder P. J., J. Soc. Dyers Colouristes, *72*, 332 (1956)

[5] Croitoru V. and Nicolae G., Rev. Chimie Analitică, *3*, 155 (1971)

[6] Popa Gr., Pleniceanu M. and Croitoru V., Anal. Univ. Bucureşti, *2*, 67 (1970)

[7] Popa Gr. and Croitoru V., The papers of the III-rd National Conferene of Analytical Chemistry, 3rd volum (optical methods) 65 (1971)

[8] Popa Gr., Vlădescu-Dinoiu L. and Croitoru V., Anale Chimie. Buc. XX (1) 109 (1972)

COMBINAŢII COMPLEXE POLINUCLEARE CU LEGĂTURI METAL-METAL

III. Combinaţii complexe cu legături Ni-Sn

MARIA BREZEANU, LUMINIŢA PATRON şi LUMINIŢA OANCEA

S-a sintetizat o serie de combinaţii complexe cu legături Ni-Sn, care corespund următoarelor formule generale:

$$[Ni(SnCl_3)_n Cl_{4-n}(enH)_2] \qquad (n = 1,2,3,4)$$

$$(pyH)_2[Ni(SnCl_3)_nCl_{4-n}] \qquad (n = 1,2)$$

$$(NH_4)_2[Ni(SnCl_3)_nCl_{4-n}] \qquad (n = 1,2)$$

Aceste combinaţii complexe au fost caracterizate pe baza analizei chimice elementare, spectrelor electronice şi determinărilor de conductivitate electrică.

În două lucrări anterioare (1,2) am prezentat rezultatele obţinute în studiul sistemelor $CoCl_2-SnCl_2$-en şi $CoCl_2-SnCl_2-NH_3$. În continuarea acestui studiu am urmărit sistemele:

$$NiCl_2-SnCl_2-en$$

$$NiCl_2-SnCl_2-py$$

$$NiCl_2-SnCl_2-NH_3$$

în scopul de a caracteriza din punct de vedere chimic şi structural combinaţiile complexe care se pot forma, iar pe de altă parte, de a stabili contribuţia ionului necoordinat la natura acestora.

Cu această ocazie am reuşit să caracterizăm o serie de combinaţii complexe care corespund următoarelor formule generale:

$$[Ni(SnCl_3)_n Cl_{4-n}(enH)_2] \qquad (n = 1,2,3,4)$$

$$(pyH)_2[Ni(SnCl_3)_nCl_{4-n}] \qquad (n = 1,2)$$

$$(NH_4)_2[Ni(SnCl_3)_nCl_{4-n}] \qquad (n = 1,2)$$

ca şi combinaţia:

$$[Ni(SnClOH)Cl_2en]_2$$

Acestea sînt primele combinaţii semnalate în literatura de specialitate care conţin legături Ni—Sn.

Combinaţiile obţinute au fost caracterizate prin analiza chimică elementară, spectre electronice, ir, determinări de conductivitate.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Pentru a stabili natura speciilor care se formează în sistemel $NiCl_2$—$SnCl_2$—en, $NiCl_2$—$SnCl_2$—Py, $NiCl_2$—$SnCl_2$—NH_3, am efectuat sinteza acestor combinații în condiții diferite în ceea ce privește raportul $NiCl_2 : SnCl_2$, cantitatea de HCl și pH-ul soluției

Astfel, din soluție de HCl cca 5M, la rapoarte $NiCl_2 : SnCl_2$, variind de la 1 : 1 pînă la 1 : 10, am reușit să izolăm, pentru primul sistem, respectiv $NiCl_2$—$SnCl_2$—en, patru combinații complexe corespunzînd formulei generale:

$$[Ni(SnCl_3)_nCl_{4-n}(enH)_2] \qquad (n = 1,2,3,4)$$

Caracteristic pentru toate aceste combinații este proprietatea de a exista în două modificații diferit colorate și anume: verde deschis și galben. Trecerea de la o modificație la alta are loc prin încălzire la 105°C, este ireversibilă și nu este însoțită de variație în greutate.

Pe baza spectrelor electronice, s-a stabilit că în ambele modificații, ionul Ni^{2+} se găsește într-o configurație octaedrică distorsionată tetragonal.

Pentru a stabili influența ionului necoordinat asupra naturii combinațiilor formate, am urmărit, în aceleași condiții, sinteza în sistemele: $NiCl_2$—$SnCl_2$—py și $NiCl_2$—$SnCl_2$—NH_3.

Cu această ocazie am reușit să izolăm două serii de combinații, de culoare verde deschis, cu următoarele formule generale:

$$(pyH)_2[Ni(SnCl_3)_nCl_{4-n}(H_2O)_2] \qquad (n = 1,2)$$
$$(NH_4)_2[Ni(SnCl_3)_nCl_{n-4}(H_2O)_2] \qquad (n = 1,2)$$

De remarcat faptul că pentru aceste ultime două sisteme numărul maxim de grupări $SnCl_3^-$ care poate fi coordinat în condițiile experimentale date este doi, chiar în prezența unui exces foarte mare de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (raport $NiCl_2 : SnCl_2$ mai mare de 1 : 10). Deasemenea trebuie subliniat faptul că în aceste combinații, hexacoordinarea nichelului este realizată prin prezența a două molecule de apă. Aceasta este o dovadă a faptului că în combinațiile $[Ni(SnCl_3)_nCl_{4-n}(enH)^4]$, cationii enH^+ pot funcționa ca liganzi ocupînd cea de a cincea și a șasea poziție de coordinare, ceeace nu mai este posibil pentru ionii: pyH^+ și NH_4^+.

Prin încălzire la 105°, fiecare din aceste combinații trece într-o modificație galben-brună. Această trecere este însoțită de o variație în greutate, corespunzătoare pierderii celor două molecule de apă. Eliminarea apei este însoțită de trecerea de la o structură octaedrică la o structură tetraedrică (așa cum indică spectrele electronice). Acest lucru justifică presupunerea că moleculele de apă ocupau pozițiile axiale într-o configurație octaedrică distorsionată tetragonal.

Menținerea structurii octaedrice la modificațiile galbene (obținute prin încălzire la 105°C) ale combinațiilor $[Ni(SnCl_3)_nCl_{4-n}(enH)_2]$ este o dovadă a faptului că enH^+ este mai puternic coordinată la ionul metalic decît moleculele de apă.

O altă serie de experiențe, au urmărit să stabilească natura speciilor care se formează în sistemul $NiCl_2$—$SnCl_2$—en la pH-uri mai puțin acide.

Ca valori ale acestui parametru au fost alese 4 şi 8 (ultima reprezentînd valoarea maximă care poate fi atinsă cu en).

Combinaţia complexă separată la pH = 4, din sistemul pentru care raportul $NiCl_2$—$SnCl_2$ este 1 : 5, are aceeaşi compoziţie cu cea obţinută în soluţie acidă, la acelaşi raport $NiCl_2$: $SnCl_2$ şi anume:

$$[Ni(SnCl_3)_3\,Cl(enH)_2]$$

Combinaţia complexă separată la pH=8, corespunde formulei generale:

$$[Ni(SnClOH)Cl_2\ en]_2$$

Combinaţiile complexe caracterizate în sistemele studiate ca şi unele proprietăţi ale acestora sînt prezentate în tabelul nr. 1.

Tabelul nr. 1

Combinaţia	Culoarea	Comportare la încălzire	Structura probabilă
Ia. $[Ni(SnCl_3)_4\ (enH)_2]$	verde	Devine galben-deschis la 105°	octaedrică
b. $[Ni(SnCl_3)_4(enH)_2]$	galben-dechis	—	octaedrică
IIa. $[Ni(SnCl_3)_3Cl(enH)_2]$	verde	Devine galben-deschis la 105°	octaedrică
b. $[Ni(SnCl_3)_3Cl(enH)_2]$	galben-deschis	—	octaedrică
IIIa. $[Ni(SnCl_3)_2Cl_2(enH)_2]$	verde	Devine galben-deschis la 105°	octaedrică
b. $[Ni(SnCl_3)_2Cl_2(enH)_2]$	galben-deschis	—	octaedrică
IVa. $[Ni(SnCl_2)Cl_3(enH)_2]$	verde	Devine galben deschis la 105°	octaedrică
b. $[Ni(SnCl_3)Cl_3(enH)_2]$	galben-deschis	—	octaedrică
V. $(pyH)_2[Ni(SnCl_3)_2Cl_2(H_2O)_2]$	verde	Devine galben-brun la 105°	octaedrică
VI. $(pyH)_2[Ni(SnCl_3)_2Cl_2]$	galben-brun	—	tetraedrică
VII. $(pyH)_2[Ni(SnCl_3)Cl_3(H_2O)_2]$	verde	Deine galben brun la 105°	octaedrică
VIII. $(pyH)_2[Ni(SnCl_3)Cl_3]$	galben-brun	—	tetraedrică
IX. $(NH_4)_2[Ni(SnCl_3)_2Cl_2(H_2O)_2]$	verde	Devine galben brun la 105°	octaedrică
X. $(NH_4)_2[Ni(SnCl_3)_2Cl_2]$	galben-brun	—	tetraedrică
XI. $(N_4H)_3[Ni(SnCl_3)Cl_3(H_2O)_2]$	verde	Devine-galben-brun la 105°	octaedrică
XII. $(NH_4)_2[Ni(SnCl_3)Cl_3]$	galben-brun	—	tetraedrică
XIII. $[Ni[SnClOH)Cl_2en]_2$	roz-violet	—	octaedrică

Spectre electronice

Din examinarea spectrelor electronice ale combinaţiilor $[Ni(SnCl_3)_n Cl_{4-n}(enH)_2]$ (n = 1,2,3,4), de culoare verde (Fig. 1), se constată o mare asemănare în ceace priveşte numărul benzilor dar şi o uşoară diferenţiere în ceea ce priveşte poziţia şi intensitatea lor relativă. După cum se poate observa din Fig. 1, o dată cu creşterea numărului de liganzi $SnCl_3^-$, se produce o deplasare uşor progresivă spre lungimi de undă mai mici ($\bar{\nu}$ mai mari), ceea ce indică o creştere a cîmpului cristalin în acest sens.

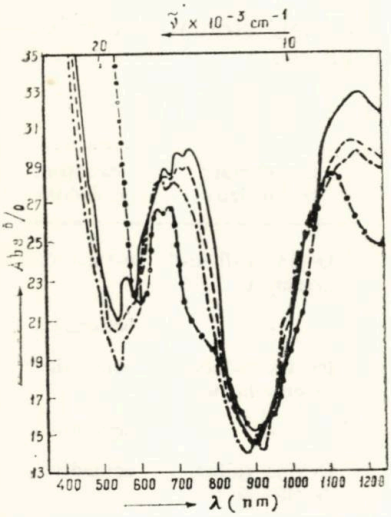


Fig. 1.: Spectrele electronice ale combinaţiilor: (—) $[Ni(SnCl_3)Cl_3(enH)_2]$, (—) $[Ni(SnCl_3)_2Cl_2(enH)_2]$, (— . — . —) $[Ni(SnCl_3)_3 Cl(enH)_2]$ şi (— 0 — 0 —) $[Ni(SnCl_3)_4 (enH)_2]$.

Variaţia intensităţii relative a benzilor se poate explica pe baza seriei hipercromice a lui Yamada şi Tsuchida (3).

Spectrele modificaţiilor galbene ale acestor combinaţii sînt foarte asemănătoare cu acelea ale modificaţiilor verzi corespunzătoare, diferenţiindu-se foarte puţin numai în ceea ce priveşte poziţia şi intensitatea relativ a benzilor.

Pentru ilustrare în Fig. 2 sînt reprezentate comparativ spectrele electronice ale celor două modificaţii verde şi galbenă ale combinaţiei: $[Ni(SnCl_3)_3 Cl(enH)_2]$.

Spectrele electronice ale acestor modificaţii verde şi galbenă pot fi mulţunitor interpretate în termenii unei structuri octaedrice distorsionată teragonal. Astfel banda care apare la cca 700 μm (14000 cm^{-1}) este atribuită tranziţiei $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$, scindarea fiind datorată cuplării spin — orbită care determină amestecarea stărilor $^3T_{1g}(F)$ şi ^1E_g, iar banda care apare la cca 1100 μm (9000 cm^{-1}) este atribuită tranziţiei $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$.

Spectrele electronice ale combinaţiilor:

$(pyH)_2[Ni(SnCl_3)_nCl_{4-n}(H_2O)_2]$ (n = 1,2)

$(NH_4)_2[Ni(SnCl_3)_nCl_{4-n}(H_2O)_2]$ (n = 1,2)

de culoare verde pot fi, deasemenea, mulţumitor interpretate pe baza unei structuri octaedrice distorsionată tetragonal.

Pe baza spectrelor electronice înregistrate pentru combinaţiile:

$(pyH)_2[Ni(SnCl_3)_nCl_{4-n}]$ (n = 1,2)

$(NH_4)_2[Ni(SnCl_3)_nCl_{4-n}]$ (n = 1,2)

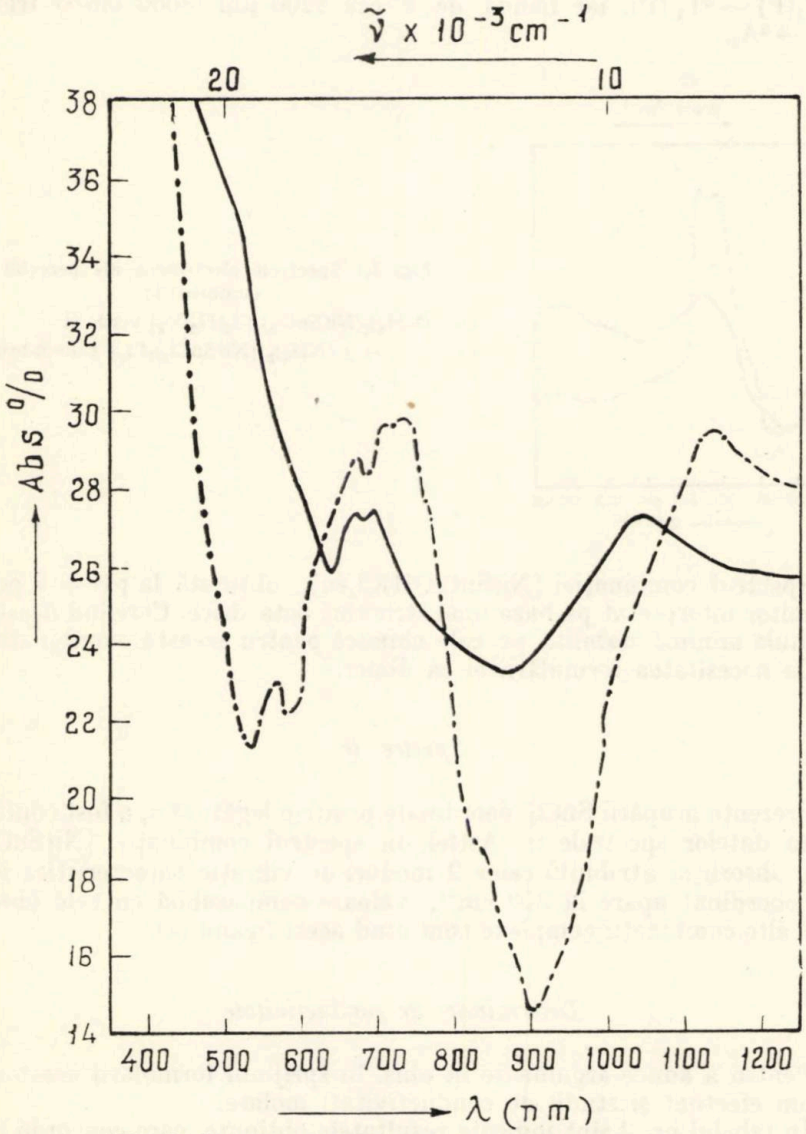


Fig. 2. Spectrele electronice ale perechii de combinaţii:
(— . — . —) $[Ni(SnCl_3)_3\ Cl(enH)_2]$ verde şi
(—) $[Ni(SnCl_3)_3Cl\ (enH)_2]$ galbenă.

de culoare galben-brună (obținute prin încălzirea primelor la 105°C) li s-a atribuit o structură tetraedrică.

În Fig. 3 sînt prezentate comparativ spectrele electronice ale combinațiilor $(NH_4)_2$ $[Ni(SnCl_3)_2Cl_2$ $(H_2O)_2]$ (verde) și $(NH_4)_2[Ni(SnCl_3)_2Cl_2]$ (galben-brună). Benzile care apar în spectrul ultimei combinații, pot fi atribuite în modul următor: banda de la 700 μm (14300 cm^{-1}) este atribuită tranziției $^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$, iar banda de a cca 1200 μm (8000 cm^{-1}) tranziției $^3T_1(F) \rightarrow {}^3A_2$.

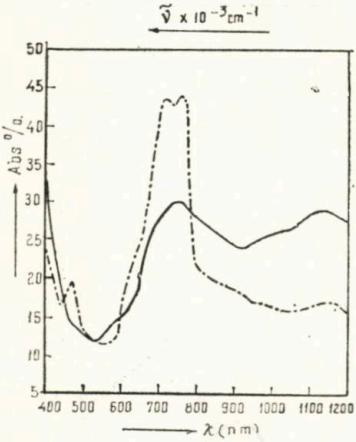


Fig. 3.: Spectrele electronice ale perechii de combinații:
(—) $(NH_4)_2[Ni(SnCl_3)_2Cl_2(H_2O)_2]$ verde și
(— . — . —) $(NH_4)_2$ $[Ni(SnCl_3)_2Cl_2]$ galben-brună.

Spectrul combinației $[Ni(SnClOH)Cl_2en]_2$, obținută la pH = 8 poate fi mulțumitor interpretat pe baza unei structuri octaedrice. Corelînd acest lucru cu formula minimă stabilită pe cale chimică pentru această combinație, am ajuns la necesitatea formulării ei ca dimer.

Spectre ir

Prezența grupării $SnCl_3^-$ coordinate printr-o legătură σ, a fost confirmată pe baza datelor spectrale ir. Astfel, în spectrul combinației $[Ni(SnCl_3)_2Cl_2$ (enH_2), absorbția atribuită celor 2 moduri de vibrație caracteristice ionului $SnCl_3^-$ coordinat apare la 340 cm^{-1}, valoare comparabilă cu cele observate pentru alte combinații complexe conținînd acest ligand (4).

Determinări de conductivitate

Pentru a aduce argumente în plus, în sprijinul formulării acestor compuși, am efectuat și studii de conductivități molare.

În tabelul nr. 2 sînt indicate rezultatele obținute, care concordă cu formulările atribuite pe baza datelor existente în literatură referitor la limitele între care se încadrează diferitele tipuri de electroliți (5).

Tabelul nr. 2

Combinaţia	Culoarea	Solvent D.M.F.	Natura electrolitului.
$[Ni(SnCl_3)_3Cl(enH)_2]$	verde	39,78	neelectrolit
$[Ni(SnCl_3)_3Cl(enH)_2]$	galben-deschis	26,45	neelectrolit
$(pyH)_2[Ni(SnCl_3)_2Cl_2(H_2O)_2]$	verde	143,1	2: 1
$(pyH)_2[Ni(SnCl_3)_2Cl_2]$	galben-brun	178,0	2 :1
$(NH_4)_2[Ni(SnCl_3)_2Cl_2(H_2O)_2]$	verde	137,2	2: 1
$(NH_4)_2[Ni(SnCl_3)_2Cl_2]$	galben-brun	65,0	2: 1
$[Ni(SnClOH)Cl_2en]_2$	roz-violet	19,5	neelectrolit

PARTEA EXPERIMENTALĂ.

I. 1.*a. Sinteza combinaţiilor*

$$[Ni(SnCl_3)_nCl_{4-n}(enH)_2] \quad (n = 1,2,3,4)$$

La soluţia obţinută prin dizolvare a 0,4 g $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ în 2,5 ml alcool conţinînd 1,5 ml HCl 5M, se adaugă o cantitate variabilă variabilă de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ corespunzătoare raportului $NiCl_2 : SnCl_2$ şi anume: 0,4g, 0,8g, 1,2g 0,4g, 0,8g, 1,2 g şi 4g $SnCl_4 \cdot 2H_2O$. La soluţia astfel obţinută se adaugă în picătură etilendiamină pînă la apariţia precipitatului (pH = 1). Substanţa verde separată, se filtrează şi se spală cu alcool. (Pentru cazul în care raportul $NiCl_2 : SnCl_2$ este 1 : 10, separarea substanţei din soluţie se face după cca 2 zile).

Tabelul nr. 3

Combinaţia	Ni %		Sn %		Cl %		N %	
	Calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit
$[Ni(SnCl_3)_4(enH)_2]$	5.42	5.28	43,89	44,02	39,38	39,68	5,17	5.13
$[Ni(SnCl_3)_2Cl_2(enH)_2]_2$	6.58	6.53	39.96	39,80	39,76	39.60	6.28	5.82
$[Ni(SnCl_3)_2Cl_2(enH)_2]$	8.36	8.34	33.82	33.69	40.41	40.53	7.97	8.09
$[Ni(SnCl_3)Cl_3(enH)_2]$	11.46	11.25	23.17	22.95	41.55	41.39	10.93	11.05

b. Prin încălzire la 105°C, aceste combinații trec într-o modificație galben-deschis, fără variație în greutate.

2. $[Ni(SnClOH)Cl_2en]_2$:

0,8 g $NiCl \cdot 6H_2O$ se dizolvă în 5 ml alcool. Se adaugă 3 ml HCl 5M și 2,5 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. La soluția astfel obținută se adaugă, picătură cu picătură etilendiamină (en), pînă la pH = 8. Substanța roz — violetă separată, se filtrează după cca 1h și se spală cu acetonă.

Tabelul nr. 4

Combinația	Ni %		Sn %		Cl %		N %	
	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit
$[Ni(SnClOH)Cl_2en]_2$	16.27	16.29	32.90	32.90	29.52	29.32	7.76	7.89

3. $(pyH)_2[Ni(SnCl_3)_nCl_{4-n}(H_2O)_2]$ (n = 1,2)

La soluția obținută prin dizolvarea a 0,4 g $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ în 2,5 ml alcool conținînd 1,5 ml HCl 5M se adaugă o cantitate variabilă de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ corespunzătoare raportului $NiCl_2$: $SnCl_3$ și anume: 0,4 g, 0,8 g, 1,2 g și 4 g $SnCl_2 \cdot 2H_2$. La soluția astfel obținută se adaugă în picătură piridină (py), pînă la apariția precipitatului (pH = 1). Substanța, verde, separată, se filtrează și se spală cu alcool.

Tabelul nr. 5

Combinația	Ni %		Sn %		Cl %		N %		H_2O %	
	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit
$(pyH)_2[Ni(SnCl_3)_2Cl_2(H_2O)_2]$	7.56	7.28	30.60	30.85	36.61	36.90	3.61	3.40	4.64	4.68
$(pyH)_2[Ni(SnCl_3)Cl_3(H_2O)_2]$	10.02	9.85	20.25	20.13	20.13	36.35	36.63	4.77	6.36	6.32

4. $(pyH)_2[Ni(SnCl_3)_nCl_{4-n}]$ (n = 1,2)

Aceste combinații de culoare galben — brun se obțin prin încălzirea la 105° a combinațiilor $(pyH)_2[Ni(SnCl_3)_n Cl_{4-n}(H_2O)_2]$ corespunzătoare.

Tabelul nr. 6

Combinaţia	Ni %		Sn %		Cl %		N %	
	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit
$(pyH)_2[Ni(SnCl_3)_2Cl_2]$	7.92	7.80	32.09	31.86	38.39	38.3	3.80	4.08
$(pyH)_2Ni(SnCl_3)_2Cl_2]$	10.67	10.54	21.54	21.23	38.71	38.66	5.09	4.89

5. $(NH_4)_2[Ni(SnCl_3)\ Cl_{4-n}(H_2O)_2]$ (n = 1,2)

La soluţia obţinută prin dizolvarea a 0,4 g $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ în 2,5 ml alcool conţinînd 1,5 ml HCl cca 5M se adaugă o cantitate variabilă de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ corespunzătoare raportului $NiCl_2$: $SnCl_2$ şi anume: 0,4 g, 0,8 g, 1,2 g şi 4 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. La soluţia astfel obţinută se adaugă în picătură NH_3 pînă la apariţia precipitatului (pH = 1). Substanţa verde separată se filtrează şi se spală cu alcool.

Tabelul nr. 7

Combinaţia	Ni %		Sn %		Cl %		N %		H_2O %	
	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit
$(NH_4)_2[Ni(SnCl_3)_2$ $Cl_2(H_2O)_2]$	9.01	8.76	36.43	36.20	43.20	43.59	4.30	4.08	5.52	5.68
$(NH_4)_2[Ni(SnCl_3)$ $Cl_3(H_2O)_2]$	12.47	12.24	25.48	25.35	46.12	45.99	6.06	5.95	7.79	8,02

6. $(NH_4)_2[Ni(SnCl_4)\ Cl_4]$ ((n = 1,2)

Aceste combinaţii de culoare galben-brun, se obţin prin încălzirea la 105°C a combinaţiilor $(NH_4)_2[Ni(SnCl_3)_nCl_{4-n}(H_2O)_2]$ corespunzătoare.

Tabelul nr. 8

Combinaţia	Ni %		Sn %		Cl %		N %	
	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit
$(NH_4)_2[Ni(SnCl_3)_2Cl_2]$	9.54	9.27	38.60	38.90	46.06	46.30	4.55	4.25
$[NH_4)_2[Ni(SnCl_3)Cl_3]$	13.78	13.58	26.92	27.03	49.78	49.92	6.57	6.73

II. *Spectre electronice.* Spectrele electronice au fost înregistrate la temperatura camerei folosind un spectrofotometru VSU_1 şi ca referinţă oxidul de magneziu.

III. *Spectre ir.* Spectrele ir au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofotometru UR 20, folosind tehnica pastilării cu bromură de potasiu.

IV. *Conductivităţi moleculare.* Determinările de conductivitate moleculară au fost efectuate folosind un conductometru UK-120/1.

BIBLIOGRAFIE

[1] M. Brezeanu, L. Patron, Analele Universităţii Bucureşti, *21* (1), (1972).
[2] M. Brezeanu, L. Patron: Analele Universităţii Bucureşti, *21* (1), (1972).
[3] C. E. Schaffer, J. Glerup: Proc. 9 Int. Cong. Coord. Chem. St. Moritz Bald Switz 1966.
[4] D. Gridenic: Proc. Chem. Sc. 305 (1961).
[5] D. J. Phillips, S. Y. Tyrec, Jr.: J. Am. Chem. *83*, 1806, (1961)

3-VII-1972

Catedra de Chimie Anorganică

КОМПЛЕКСНЫЕ ПОЛИЯДЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СО СВЯЗЯМИ МЕТАЛЛ—МЕТАЛЛ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Был синтетизиров ряд комплексных соединений со связями Ni-Sn, соответствующих следующим общим формулам:

$$[Ni(SnCl_3)_n Cl_{4-n}(enH)_2] \quad (n = 1,2,3,4)$$
$$(pyH)_2Ni(SnCl_3)_nCl_{4-n}] \quad (n = 1,2)$$
$$(NH_4)_2[Ni(SnCl_3)_nCl_{4-n}] \quad (n = 1,2)$$

Эти соединения были охарактеризированы на основании химического элементарного анализа, электронных спектров и определений электропроводимости.

COORDINATION COMPOUNDS WITH METAL-BONDS

III. COORDNIATION COMPOUNDS WITH Ni-Sn BONDS

ABSTRACT

This paper deals with a new series of coordination compounds with Ni — Sn bond, corresponding to the general formula:

$$[Ni(SnCl_3)_n Cl_{4-n}(enH)_2] \quad (n = 1,2,3,4)$$
$$(pyH)_2 [Ni(SnCl_3)_n Cl_{4-n}] \quad (n = 1,2)$$
$$(NH_4)_2[Ni(SnCl_3)_n Cl_{4-n}] \quad (n = 1,2)$$

These compounds were characterized by elementary chemical analysis, ir and electronic spectra, determinations of electrical conductivity.

CONTRIBUTIONS TO THE CHEMISTRY OF QUATERNARY AMMONIUS SALTS

MIXED POLYNUCLEAR AZIDOCOMPLEXES OF MERCURY (II)

MARTA STAN and FLORICA ZĂLARU

New mixed azidocomplexes of mercury (II) of the type (N;cetyl-py) $[Hg_2(N_3)_4X]$, where X = Cl, Br and $R_2[Hg_3(N_3)_5X_3]$. where R = N-cetylpyridinium and N-cetyl-γ-picolinium, while X = Cl, Br, I have been prepared. The compounds have been characterized by chemical and chromatographical analyses determinations of molecular mass and IR spectra. The IR spectrum, for the compounds $R_2[Hg_3(N_3)_5X_3]$, points to a polynuclear structure, with azide bridges.

* * *

Although the chemistry of azidocomplexes has become a highly interesting research field, the number of Hg(II) azidocomplexes is still very small. Beck and co-workrs [1] have stabilized, with bulky cations, the complex anions $[Hg(N_3)_3]^-$ and $[Hg(CNO)N_3]^-$.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The reaction between the quaternary halide, RX, and $Hg(N_3)_2$, in a molar ratio 1 : 1, should have led to the compounds $R[Hg(N_3)_2X]$, since this reaction pertains to the general type of addition reactions such as

$$MX_n + mY^- = [MX_nY_m]^{m-}$$

which occur whene the electronegativities of the ligands X and Y do not differ too much [2] (our case).

Table 1 lists the optical electronegativities of the N_3^- ion and of the halide ions, according to Pauling [3].

Table 1

Optical electronegativities according to Pauling

I	N_3	Br	Cl	F
2,5	2,7—2,8	2,8	3,0	3,9

In our experiments, from the methanolic or ethanolic solution of the two reactants, a glue separates at room temperature, whilefrom the solution, obtained after the removal of the glue, white crystalline powders separate on ice cooling which are very stable and highly soluble in $CHCl_3$, acetone, acetonitrile. For the white powders, the chemical analysis points to the formula $R_2[Hg_3(N_3)_5X_3]$, while for the products obtained by double recrystallization from ethanol, where R = N-cetyl-py and X = Cl, Br, to the formula $R[Hg_2(N_3)_4X]$. The glues obtained from [N-cetyl-γ-pic]X did not undergo recrystallizations in a crystallized state and therefore their nature has not yet been wholly clarified.

The determinations of molecular mass once more confirm these formulations (table 2).

Table 2

Analytical data and molecular mass

Compound	Hg%		N_{total} %		X%				Molec. Mass.	
	Found	Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.			Found	Calc.
						Cl	Br	I		
(N-cetyl-py)$_2$ $[Hg_3(N_3)_5Cl_3]$	39.61	39.48	16.68	15.60	6.86	6.97	—	—	1508	1524.03
(N-cetyl-γ-pic)$_2$ $[Hg_3(N_3)_5Cl_3]$	39.09	38.67	15.91	15.31	6.78	6.83	—	—	1525	1554.13
(N-cetyl-γ-pic)$_2$ $[Hg_3(N_3)_5Br_3]$	35.25	35.67	14.17	13.70	13.70	—	14.21	—	1699	1687.65
(N-cetyl-γ-pic)$_2$ $[Hg_3(N_3)_5I_3]$	32.35	32.87	12.98	13.02	21.09	—	—	20.84	1811	1827.73
(N-cetyl-py) $[Hg_2(N_3)_4Cl]$	43.92	44.15	19.90	20.04	4.13	3.90	—	—	—	—
(N-cetyl-py) $[Hg_2(N_3)_4Br]$	40.09	39.75	18.39	18.03	8.15	—	7,92	—	—	—

To prove the unitary character of the compounds $R_2[Hg_3(N_3)_5X_3]$ we have carried out their thin layer chromatograms on silica gel. As an example we give in fig. 1 the chromatogram of compound (N-cetyl-γ-pic)$_2$ $[Hg_3(N_3)_5Br_3]$. Using as migration liquid the $CHCl_3$-benzene mixture in a 8: 7 ratio, a single spot separates, which bears wittness at to the unitary character of the compound.

For the compounds $R_2[Hg_3(N_3)_5X_3]$ a polynuclear structure is expected which should contain both azide in the bridge and end azide and therefore the IR spectrum should have two asymmetrical stretching frequencies, ν_{asN_3}, corresponding to the end azide and the bridge azide, respectively. Indeed all compounds $R_2[Hg_3(N_3)_5X_3]$ show two frequencies, ν_{asN_3}, at $\tilde{\nu}_1 = 2042$ cm^{-1} and $\tilde{\nu}_2 = 2139$ cm^{-1} of almost equal intensity, for X = Cl, Br and unequal for X = I. (Fig. 2, 3a, 3b, 3c, Table 3)

Table 3

I. R. spectra (cm^{-1})

Compound	ν_{as} νN_3	Assignment
(N-cetyl-py)$_2$[$Hg_3(N_3)_5Cl_3$]	2042 vs 2139 vs	bridge
(N-cetyl-γ-pic)$_2$[$Hg_3(N_3)_5Cl_3$]	2042 vs 2139 vs	bridge
(N-cetyl-γpic)$_2$[$Hg_3(N_3]_5Br_3$]	2041 vs 2139 vs	bridge
(N-cetyl-γ-pic)]$_2$[$Hg_3(N_3)_5I_3$]	2041 vs 2139 s	bridge
(N-cetyl-py)[$Hg_2(N_3)_4Cl$]	2042 vs	end
(N-cetyl-py)[$Hg_2(N_3)_4Br$]	2040 vs	end

Vibration $\tilde{\nu}_1$, is assigned to the azide group N_3^-, terminally bound, while $\tilde{\nu}_2$, to the group bridge azide. The assignement agrees with the literature data for azidocomplexes with bridges of the platinum metals [1, 4, 5, 6]. which provide for the N_3 bridge group a vibration mode ν_{asN_3}, at a higher wave number than that of terminal N_3, and also in agreement with Paetzold and co-workers [7], who, for the mixed polymeric azides of Al, B, (ECl_2N_3) give for the azide bridge group, $\nu_{asN_3} = 2210 \cdot cm^{-1}$.

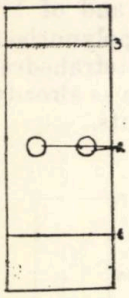


Fig. 1. Thin laver chromatography of (N-cetyl-γ-pic.)$_2$ [$Hg_3(N_3)_5Br_3$] (on parallel sample) 1. Start; 2. Spot of the substance; 3 The front of the migration liquid.

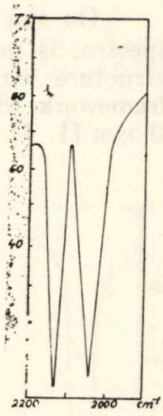
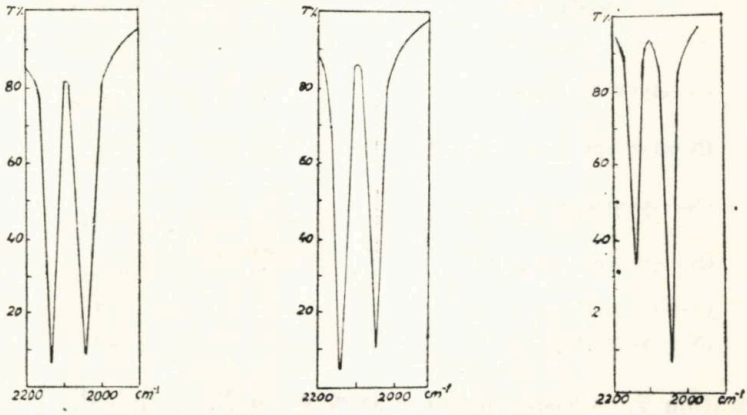


Fig. 2. IR spectrum of compound (N-cetyl-py)$_2$[$Hg_3(N_3)_5Cl_3$]

For the compounds (N-cetyl-py) [$Hg_2(N_3)_4X$], the IR spectrum shows only the band characteristic of the end azide at $\tilde{\nu} = 2042$ cm^{-1} for X = Cl and $\tilde{\nu}_2 = 2040$ cm^{-1} for X = Br.

The other four vibration modes, proper to the azide group, ν_{symN_3} (1300 cm^{-1}), δ_{N_3} (600 cm^{-1}), $\nu_{Me\text{-}N}$ (300—400) and δ_{MNN}(200 cm^{-1}) cannot be used in the characterization of our compounds, since in the 1500 and 600 cm^{-1}

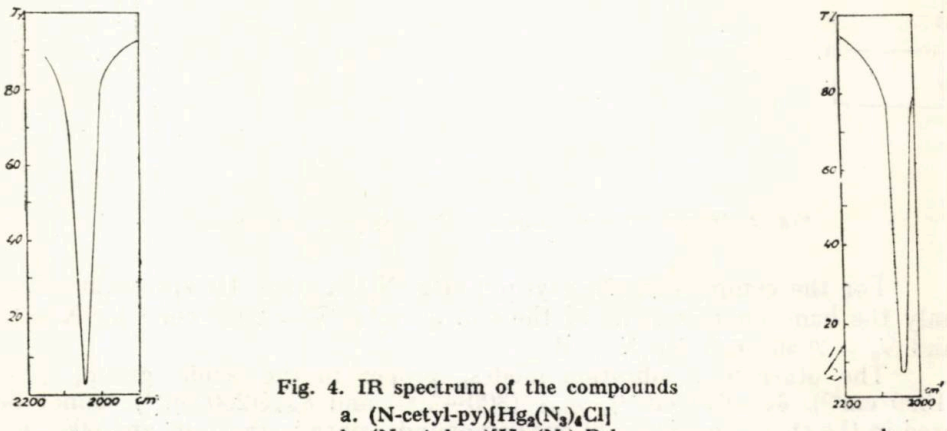
range, the vibration modes will appear which are characteristic of the aromatic nucleus from the cation R, while the range beyond 400 cm^{-1} is not obtained with our apparatus.



a b c

Fig. 3. IR spectrum of compounds
a) (N-cetyl-γ-pic)$_2$[$Hg_3(N_3)_5Cl_3$]
b) (N-cetyl-γ-pic)$_2$[$Hg_3(N_3)_5Br_3$]
c) (N-cetyl-γ-pic)$_2$[$Hg_3(N_3)_5I_3$]

On the basis of analytical data, of the molecular weight and of IR spectra, is not excluded for the compounds $R_2[Hg_3(N_3)_5X_3]$ a polynuclear structure with azide bridges, where the mercury achieves its tetrahedral framework, while the bridge azide group is bound only by a nitrogen as already shown [1, 4, 5, 6] for the bridges azidocomplxes of other elements.



a b

Fig. 4. IR spectrum of the compounds
a. (N-cetyl-py)[$Hg_2(N_3)_4Cl$]
b. (N-cetyl-py)[$Hg_2(N_3)_4Br$]

The smaller intensity for $\tilde{\nu}_2$ in (N-cetyl-γ-pic)$_2$ [$Hg_3(N_3)_5I_3$] could be accounted for by the involving of a smaller number of bridged azide group and the achievement of bridges also by I. The explanation could be supported by the greater tendency of I to yield bridges, which has been pointed out by Stan and co-workers [8] in obtaining compounds (N-cetyl-γ-pic)$_2$ [Hg_3I_8] and also by Deacon and West [9] who obtained $M_2[Hg_3I_8]$ where $M = NMe_4^+$, PyH^+, PMe_4^+, $Ph_3Me\ As^+$.

EXPERIMENTAL

We have used $Hg(N_3)_2$ prepared after Seybold[10]. The quaternary ammoniun halide, RX, has been synthetized according to literature [11]. Determination of mercury [12] occurred by disintegration of the compounds with iodine-potassium iodine in conc. H_2SO_4 medium and precipitated as [$Cuen_2$] [HgI_4]. Nitrogen was determined by the Pregl method, while the gravimetric halide, agfter alkaline disintegration, neutralization with diluted HNO_3 and boiling up to the removal of hydrazoic acid.

The IR spectra have been determined with a Zeiss-Jena UR 10 spectrophotometer using the technique of KBr pellets.

The molecular weights have been determined using the Rast method with benzophenone.

The thin layer chromatograms have been carried out on silicagel-Gas adsorbant, the migration liquid being $CHCl_3$-benzene in a molar ratio 8:7 and iodine as developer.

Preparation of mixed azidocomplexes of mercury (II).

The compounds $R_2[Hg_3(N_3)_5X_3]$ have been all prepared in the same way, from $Hg(N_3)_2$ and RX, in a molar ratio 1:1. 0,284 g $Hg(N_3)_2$, (0.001 M) is dissolved in 15 ml ethanol (or methanol) in the warm, to which an alcoholic solution of RX (0.001 M) is added. The solution obtained by stirring at room temperature separates a glue. Subsequent to the completion of the glue agglomeration and removal, a clear solution remains which, cooled on ice yields a white powder (good yield in white powder and poor yield in glue).

If we add solid $Hg(N_3)_2$ or in the alcoholic solution of the quaternary halide, RX, a good yield in glue is obtained. The chemical analysis of the crystalline powder points to the formation of compound $R_2[Hg_3(N_3)\ X_3]$.

For R = N-cetyl-py and X = Cl, Br, the glue recrystallized from ethanol, crystalline compounds being obtained, whose analysis point to compounds (N-cetyl-py) [$Hg_2(N_3)_4X$].

The data of chemical analyses are listed in table 2.

7–IX–1972

Department of Inorganic Chemistry

REFERENCES

[1] W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schnierer and K. Feldl, Chem. Ber. *100*, 2335 (1967).

[2] M. Czakis Sulikowska, Rocz. Chem. 40 ($^{11}/_{12}$)v 1821 (1966).

[3[L. Pauling, J. Chem. Soc. 4186 (1948).

[4[W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann and R. S. Tobias, Inorg. Chim. Acta, *2*, nr. 4, 467 (1968).

[5] L. Busetto, A. Pallazzi and *R.* Ros, Inorg. Chem. vol *9*, 12, 2792 (1970).

[6] Von G. Lunge and K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem., *344*, 167 (1966)

[7] P. I. Paetzold, M. Gayoso and K. Dehnicke, Chem. Ber., *98*, 1173 (1965).

[8] M. Stan and co-workers, Analele Univ. Buc., Seria St. Nat. Chimie *XIII*, nr. 2, 47 (1964).

[9] G. B. Deacon and B. D. West, J. Chem. Soc. 3929 (1961).

[10] D. Seybold and K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. *361* (5,6), 277, (1968).

[11] E. Angelescu, A. Nicolescu and E. Bărbulescu, Studii şi Cercet. Chim., Acad. R.P.R., *2*, 357 (1962).

[12] D. Pirtea and I. Albescu, Studii şi Cercet. Chim., Acad. R.P.R. *1*, 137 (1959).

CONTRIBUȚII LA CHIMIA COORDINATIVĂ A RODIULUI
NOTA III — DICHELAȚI AI RODIULUI (III) și (IV)

CONSTANȚA GHEORGHIU și LILIANA BURDEA

În lucrarea de față s-au sintetizat și caracterizat compuși coordinativi ai rodiului (III) și (IV) de forma: $[Rh(RBig)_2 Cl_2]Cl$ și $[Rh(RBig)_2 Cl_2]Cl_2$. Prin cataliza acidă, folosind clorhidrat de hidrazină sau tetrahidridoborat de sodiu, se obțin dichelați de forma *trans* - $[Rh(RBig)_2Cl_2]Cl$, asupra cărora au fost efectuate unele reacții de substituție, obținîndu-se *trans* — $[Rh(RBig)_2X_2]X$ (unde $X = Br^-$, I^-, NO_2^-, CNS^-, CNO^-, N_3^-). De asemenea se semnalează posibilitatea de oxidare cu $NaClO_2$ a acestor compuși, obținîndu-se compuși ai Rh(IV) de forma $[Rh(RBig)_2Cl_2]Cl_2$.

INTRODUCERE

Combinațiile complexe ale metalelor platinice au fost cercetate în ultimul timp, atît din punct de vedere structural cît și din punct de vedere al aplicațiilor practice în diferite domenii, efectuîndu-se un mare număr de cercetări în domeniul reacțiilor catalizate de metalele platinice și de compușii lor coordinativi. S-a pus un accent deosebit pe chimia compușilor coordinativi ai rodiului, semnalîndu-se eficacitatea acestora pentru unele reacții catalitice: hidrogenarea catalitică, hidroformilarea, oxidarea și polimerizarea olefinelor.

În procesele de hidrogenare catalitică ale compușilor nesaturați formează ca intermediari specii de hidruri complexe, în care se stabilesc legături metal-hidrogen. În literatura de specialitate sînt menționați o serie de compuși ai rodiului cu liganzi ca: amoniac, etilendiamină, trietilentetramină, piridină α, α'-dipiridil, dimetilglioximă, etc. Prin reacții de reducere ale unora dintre acești compuși, au fost izolate specii [1] care conțin ionul hidrudă, $[RhH\ trien\ Cl]^+$, $[RhH\ (CN)_4H_2O]^+$, pe cînd reducerea cu tetrahidridoborat de sodiu a $[Rh\ dpy_2\ Cl_2]^+$ conduce la obținerea unei specii a Rh(I), diripidilul stabilizînd starea de valență inferioară [2]. Alte hidruri mai puțin stabile au fost obținute prin reacții de reducere efectuate asupra: $[Rh\ en_2\ Cl_2]^+$, $[Rh\ (NH_3)_5\ Cl]^{2+}$, *trans* $[Rh\ py_4Cl_2]^+$ și $[Rh(DH_2)\ Cl_2]^-$ [1], [3].

S-a constatat că caracterul legăturilor Rh-H și deci și activitatea catalitică a combinațiilor complexe sînt în mare măsură afectate de natura celorlalți liganzi prezenți în sfera de coordinare.

Ținînd seama de cele menționate mai sus și urmărind posibilitatea aplicării compușilor coordinativi în cataliza unor reacții de hidrogenare, am îndrep-

tat cercetările noastre asupra combinațiilor complexe ale rodiului cu derivații de biguanidină.

Lucrări anterioare ale noastre [4] au cuprins studii cu privire la tendința Rh(III) de a forma cu unii derivați de biguanidină tri- și dichelați cît și săruri de biguanidoniu ale halogenoacizilor acestui element și anume; $[Rh(RBig]_2Cl_2]Cl$, $[Rh(RBig)_3]X_3$, $[Rhpald_2Cl_2][Rh\ Cl_4\ pald]$, $[HRBig]_3[RhCl_6]$, $[Hpald]\ [Rh\ Cl_4\ pald]$, precum și tri- și dichelați ai Rh(IV) [5]: $[Rh\ pald_3]\ Cl_4$, $[Rh\ pald_2\ Cl_2]\ Cl_2$ și $[Rh\ pald_2\ A_2]\ Cl_4$.

În lucrarea de față prezentăm obținerea compușilor de tip *trans*-$[Rh(RBig]_2Cl_2]Cl$ folosind cataliza acidă, prin intermediul formei hidrură, precum și dovezile pentru atribuirea confurației *trans* a compușilor obținuți.

DISCUȚII

Studiind posibilitatea formării dichelaților rodiului (III) cu derivați de biguanidină, folosind cataliză acidă, am urmărit sintezele în etape:

$$RhCl_3 \cdot 4H_2O + 2RBig \cdot HCl \xrightarrow[N_2H_4]{BH_4^-} trans\text{-}\ [Rh(RBig)_2Cl_2]^+$$

$$trans\text{-}\ [Rh(RBig)_2Cl]_2^+ \xrightarrow{X^-} [Rh\ RBig_2X_2]^+$$

O primă etapă a acestui studiu a fost obținerea dichelaților *trans*-$[Rh(RBig]_2Cl_2]Cl$ folosind cataliză acidă, în prezența $NaBH_4$ sau $N_2H_4 \cdot HCl$. Pornind de la $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ și RBigHCl, în raport molar 1:2, în etanol, în prezența $NaBH_4$ sau $N_2H_4 \cdot HCl$, se obțin cristale galbene de $[Rh(RBig]_2Cl_2]Cl$. (Tabela 1).

Separarea formei *trans* în aceste condiții de cataliză acidă s-ar explica printr-un mecanism ce implică un intermediar de hidrură complexă, care conține legătura Rh-H. Acești agenți catalitici reducători pot inița reacții de substituție adesea cu o creștere a vitezei de reacție, datorită ușurinței cu care se formează intermediarul hidrură, substituția în poziția *trans*, fiind ulterior foarte rapidă.

Noi presupunem că prin acest mod de a dirija reacția, prin cataliză acidă am reușit să obținem numai modificațiile *trans* ale dichelaților rodiului (III) cu derivați de biguanidină.

Literatura de specialitate semnalează prezența formelor stereochimice la compușii coordinativi ai Rh (III) de tipul diacidotetramine abia în anul 1960, în cazul $[Rh\ en_2Cl_2]Cl$. F. Basolo obține în ultimii ani derivați ai $[Rh\ en\ X_2]X$ și $[Rh\ en_2XY]X$ în două forme izomere, reușind să dedubleze în antipozi optici formele *cis*.[6], [7].

Noi [4] am obținut în 1968 pentru prima oară $[Rh\ pald_2Cl_2]Cl$ în două forme izomere, fie prin descompunerea termică a sărurilor de paludroniu $(Hpald)_2\ [Rh\ Cl_5(OH_2)]$ și $(Hpald)\ [Rh\ Cl_4\ pald]$, fie direct prin acțiunea paludrinei asupra $RhCl_3 \cdot 4H_2O$, în etanol, la pH = 5—6. Analiza spectrelor de absorbție și a spectrelor IR ale celor două modificații, diferite prin culoare și solubilitate în etanol, ne îndreptățește să presupunem existența unui caz de stereoizomerie: forma *cis* pentru compusul galben, mai solubil și forma *trans* pentru compusul portocaliu, ceva mai greu solubil.

Tabelul nr. 1

Date analitice

Compuşi	Culoare	Rh %		N%	
		calc.	găsit	calc.	găsit
$[Rh(C_8H_{11}N_5)_2Cl_2]Cl$	galben	18,06	17,82	24,59	23,96
$[Rh(C_8H_{10}N_5Cl)_2Cl_2]Cl$	galben	16,25	16,09	22,13	21,96
$[Rh(C_9H_{13}N_5)_2Cl_2]Cl$	galben	17,39	16,98	23,67	23,72
$[Rh(C_{11}H_{16}N_5Cl)_2]\ Cl$	galben	14,35	14,26	19,54	19,45
$[Rh(C_{11}H_{16}N_5Cl)_2(NO_2)_2]NO_2$	galben-brun	13,75	13,51	24,33	24,18
$[Rh(C_{11}H_{16}N_5Cl)_2Br_2]Br$	brun-închis	12,01	11,88	16,48	16,89
$[Rh(C_{11}H_{16}N_5Cl)_2I_2]I$	brun-închis	10,38	9,89	14,13	14,15
$[Rh(C_{11}H_{12}N_5Cl)_2(NCO)]NCO$	brun	13,97	13,60	24,73	24,56
$[Rh(C_{11}H_{16}N_5Cl)_2(NCS)_2]NCS$	brun	13,11	12,80	23,21	23,40
$[Rh(C_{11}H_{16}N_5Cl)_2(N_3)_2]N_3$	brun	13,97	13,50	36,14	36,73
$[Rh(C_8H_{11}N_5)_2Cl_2]Cl_2$	brun	17,00	16,59	23,14	24,06
$[Rh(C_2H_{10}N_5Cl)_2Cl_2]Cl_2$	brun	15,40	15,00	20,69	20,29
$[Rh(C_9H_{13}N_5)_2Cl_2]Cl_2$	brun	16,40	16,08	22,33	22,41
$[Rh(C_{11}H_{16}N_5Cl)_2]Cl_2$	brun	13,68	13,07	18,62	18,37

Tabelul nr. 2

Maximele de absorbţie şi coeficienţii de extincţie

Compuşi	λmax (nm)	$\bar{\nu}$max (cm)	log ε
cis-[Rh $pald_2Cl_2$]Cl — galben	440	22940	2,187
	336	29760	2,680
	254	39370	4.459
trans-[Rh $pald_2Cl_2$]Cl — portocaliu	428	23360	2,000
	336	29760	2,750
	254	39370	4,459

În spectrele acestor compuşi apar trei benzi: două tranziţii d-d permise ca spin, prima în jur de 23000 cm^{-1}($^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$), a doua la 29760 cm^{-1}($^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$), a treia bandă proprie ligandului (39370 cm^{-1}) (Tabela 2). Totuşi între cele două forme se observă diferenţe şi anume prima tranziţie d-d permisă ca spin, la forma *cis*, prezintă o intensitate mai mare datorită inexistenţei unui centru de simetrie, faţă de forma *trans* unde se presupune existenţa unui centru de simetrie. Spectrele IR ale celor doi compuşi prezintă diferenţe distincte şi anume se constată apariţia cîtorva benzi suplimentare sau scindări la forma *cis*, ceea ce justifică faptul că aceasta posedă o simetrie mai scăzută decît forma *trans*, ceea ce face ca unele vibraţii inactive în simetria *trans*, să devină active în simetria *cis*. (Tabela 3).

Tabelul nr. 3

Maximele benzilor de absorbţie în IR pentru [Rh pald$_2$Cl$_2$]Cl

Maximele de absorbţie (cm^{-1})			Transmisie %		
pald. HCl	cis	trans	pald. HCl	cis	trans
485	480	475	55	74	73
522	515	522	51	64	73
590	600	607	60	87	79
653	665	—	62	71	—
710	711	710	62	57	67
730	735	—	72	72	—
765	792	—	63	76	—
817	820	—	62	75	
830	831	832	59	75	73
870	854	—	63	86	—
931	910	910	75	100	91
950	953	956	75	90	85
1014	1018	1017	64	75	72
1095	1098	1096	51	65	60
1132	1128	1131	59	83	77
1177	1180	1178	50	66	69
1255	1248	1250	33	28	54
1294	1288	—	60	71	—
—	1310	—	—	75	—
—	1340	1339	—	78	70
—	1360	—	—	79	—
—	1378	1376	—	70	68
1390	1395	1397	24	68	68
1420	1422	1420	25	66	66
1472	1472	1474	29	69	61
1497	1500	1499	13	34	41
1540	1560	1555	5	31	35
1587	1600	1600	11	56	56
1610	1688	1676	7	18	22
—	2380	2340-75	—	90	86
2975	—	—	53	—	—
2937	2938	2935	44	58	60
2973	2970	2975	35	50	53
—	3010	—	—	51	—
3200	3150	3100	31	57	61
—	3230	—	—	44	—
3318	3290	3270	23	44	50
3407	—	—	22	—	—
3467	3482	—	23	83	—

Comparînd spectrele de reflexie, spectrele de absorbţie în soluţii de etanol şi DMF şi spectrele IR ale produsului obţinut prin cataliză acidă, cît cele anterioare, conchidem că prezenţa BH_4^- sau $N_2H_2 \cdot HCl$ în această reacţie deplasează echilibrul cu formarea modificaţiei *trans* cu un randament optim, formă ce se păstrează atît în stare solidă, cît şi în soluţii de etanol şi DMF.

Cea de a doua etapă a constituit-o obţinerea şi studiul unor reacţii de substituţie asupra *trans* [Rh pald$_2$ Cl$_2$] Cl obţinîndu-se [Rh pald$_2$X$_2$]X, (unde

$X = NO_2^-$, Br^-, I^-, NCO^-, NCS^-, N_3^-), ceea ce reprezintă şi o confirmare indirectă a stabilităţii modificaţiei *trans* a dichelaţilor rodiului (III) cu derivaţi de biguanidină.

În cazul formei *cis* reacţiile de substituţie ar fi trebuit să conducă la compuşi de forma [Rh $(pald)_2ClX$]X. Recent au fost publicate date în legătură cu obţinerea compuşilor *cis* ai biguanidinei. [8]

Noi am constatat că la tratarea soluţiilor concentrate în DMF a *trans*-[Rh $pald_2Cl_2$]Cl cu KX în exces, se obţin prin precipitare cu eter compuşi puri de forma [Rh $pald_2X_2$] X(unde $X = NO_2^-$, Br^-, I^-, NCO^-, NCS^-, N_3^-). (Tabela 1). Intensificarea culorii de la galben la brun închis, respectiv dela clor, brom, iod, cianat, tiocianat, este o dovadă că au avut loc modificări în sfera de coordinare a cationului, obţinîndu-se cationi de forma [Rh $pald_2X_2]^+$. Se poate observa şi

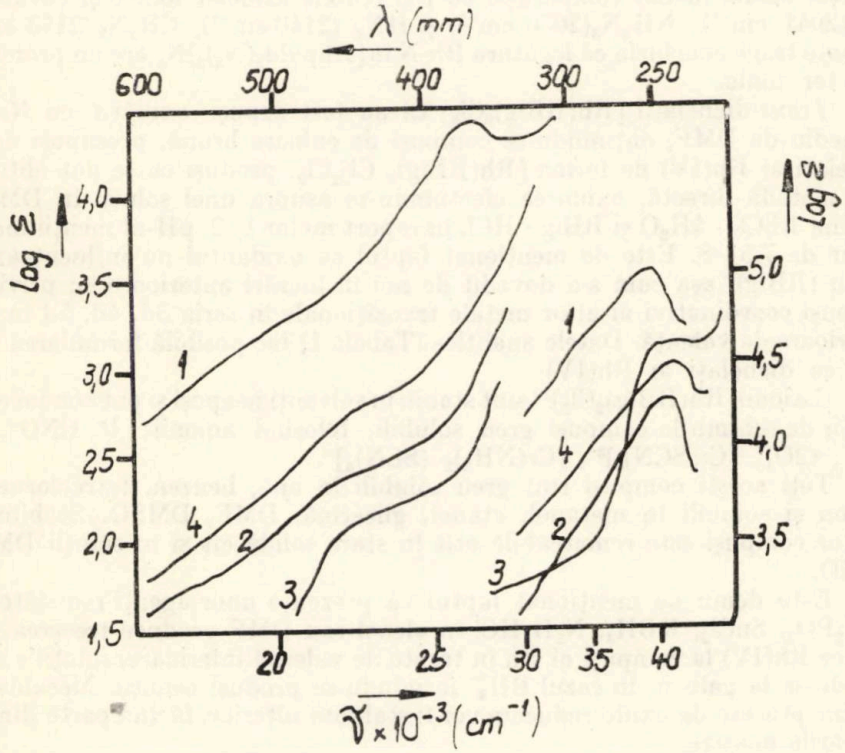


Fig. 1 Spectre de absorbţie ale' compuşilor: 1. [Rh $pald_2I_2$]I; 2. [Rh $pald_2Br_2$]Br 3. [Rh$pald_2Cl_2$]Cl; 4. [Rh $pald_2(N_3)_2$]N_3.

din spectrele de absorbţie în vizibil, efectul ligandului introdus în sfera de coordinare asupra benzior de absorbţie ale combinaţiilor complexe şi anume, deplasarea sistemului de benzi spre lungimi de undă din ce în ce mai mari, de la clor, la brom, la iod, în conformitate cu seria spectrochimică a liganzilor ($Cl < Br < I$), ceea ce confirmă faptul că au avut loc reacţii de substituţie în sfera de coordinare a cationului (figura 1).

Este demn de semnalat faptul că [Rh pald$_2$(NO$_2$)$_2$] NO$_2$ a putut fi obținut și pe cale directă, prin cataliză acidă, folosind acțiunea KNO$_2$ asupra unei soluții în DMF de RhCl$_3$ · 4H$_2$O și pald.HCl, în raport molar 1:2

$$RhCl_3 \cdot 4H_2O + 2pald \cdot HCl \xrightarrow[KNO_2]{N_2H_4 \cdot HCl} trans-$$

$$-[Rh\ pald_2(NO_2)_2[NO_2 \xleftarrow{KNO_2} trans-[Rh\ pald_2Cl_2]Cl$$

Spectrul IR al paludrinei (derivat disubstituit al biguanidei) fiind foarte bogat, pentru compușii Rh(III) de forma [Rh pald$_2$X$_2$] X se pune în evidență prezența ionilor N_3^-, CNO^-, SCN^- numai din următoarele frecvențe: $\nu_{C\ N}$=2110 cm^{-1} (pentru X = SCN), $\nu_{C\equiv N}$=2185 cm^{-1} (pentru X=CNO), ν_{as}= 2045 cm^{-1} (pentru X = N$_3$), apreciindu-se legăturile Rh-NCS, Rh-NCO, iar în ceea ce privește azida, făcînd comparație cu frecvențele azidelor ionice și covalente: KN$_3$(2041 cm^{-1}), NH$_4$N$_3$(2030 cm^{-1}) și HN$_3$ (2140 cm^{-1}), CH$_3$N$_3$ (2143 cm^{-1}), se poate trage concluzia că legătura Rh-N în [Rhpald$_2$(N$_3$)$_2$]N$_3$ are un pronunțat caracter ionic.

Trans-dichelații [Rh(RBig)$_2$Cl$_2$] Cl au fost supuși oxidării cu NaClO$_2$ în mediu de DMF, obținîndu-se compuși de culoare brună, presupuși de noi dichelați ai Rh(IV) de forma [Rh(RBig)$_2$ Cl]$_2$Cl$_2$, produși ce se pot obține și prin metodă directă, oxidarea efectuîndu-se asupra unei soluții în DMF ce conține RhCl$_3$ · 4H$_2$O și RBig · HCl, în raport molar 1 : 2, pH-ul menținîndu-se în jur de 7,5—8. Este de menționat faptul că oxidantul nu influențează liganzii (RBig), așa cum s-a dovedit de noi în lucrări anterioare cu privire la compuși coordinativi ai altor metale tranziționale în seria 3d, 4d, 5d în stări superioare de valență. Datele analitice (Tabela 1) fac posibilă formularea acestora ca dichelați ai Rh(IV).

Cationii [Rh(RBig)$_2$Cl$_2$]$^{2+}$ sînt stabili în solvenți neapoși și pot conduce prin reacții de schimb la compuși greu solubili, folosind anionii: I^-, CNO^-, N_3^-, ClO_2^-, ClO_4^-, $[Cr[SCN]_6]^{3-}$, $[Cr(NH_3)_2\ (SCN)_4]^-$.

Toți acești compuși sînt greu solubili în apă, benzen, tetraclorură de carbon și solubili în metanol, etanol, glicerină, DMF, DMSO. Stabilitatea acestor compuși este remarcabilă atît în stare solidă cît și în soluții DMF și DMSO.

Este demn de menționat faptul că prezența unor agenți reducători ca NaH$_2$PO$_2$, SnCl$_2$, KBH$_4$, N$_2$H$_4$HCl în alcool sau DMF produce trecerea compușilor Rh(IV) la compuși ai Rh în trepte de valență inferioare, soluțiile decolorîndu-se la galben, în cazul BH_4^- formîndu-se produși cenușii. Mecanismele acestor procese de oxido-reducere vor fi stabilite ulterior, făcînd parte din preocupările noastre.

Determinările de susceptibilitate magnetică confirmă starea de valență patru (d^5), toți acești compuși obținuți de noi prezintă momente magnetice cuprinse între valorile 1,68—1,80 MB, date comparabile cu cele menționate în literatura de specialitate pentru fluorocompuși ai Rh(IV) (1,74—1,97MB).

S-au efectuat și spectre RPE pe pulberi policristaline, la temperatura camerei, constatîndu-se semnale fără structură hiperfină. Se urmărește în continuare și comportarea la temperaturi scăzute.

Spectrele de reflexie în domeniul 220—800nm ca și spectrele de absorbție în soluțiile DMF, arată că nu există interacții între solvent și compuși, curbele

fiind similare în ambele cazuri. Caracteristic este absorbţia continuă din domeniul vizibil constată şi în cazul altor compuşi ai elementelor în stări superioare de valenţă.

În domeniul ultraviolet se constată prezenţa benzii proprii a ligandului, în jur de 260 mm, datorită arilderivatului de biguanidină.

Conform acestor date noi considerăm că aceşti compuşi coordinativi ai Rh(IV) de forma $[Rh(RBig)_2Cl_2]Cl_2$ posedă o configuraţie octaedrică ($d^2s\,p^3$), în viitor vom aduce contribuţii cu privire la stereochimia, la reacţiile de substituţie şi la oxido-reducerea acestor compuşi ai rodiului în treptă de valenţă superioară.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

În sinteza acestor compuşi am folosit $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ obţinută din rodiu metalic pur cît şi prin prelucrarea unor rezidiuri ce conţin rodiu.

Soluţiile reziduale au fost evaporate la sec, rezidiul solid a fost calcinat, apoi extras cu apă, tratat ulterior cu apă regală şi în final cu acid clorhidric şi apă fierbinte. Produsul insolubil obţinut a fost din nou calcinat, rezultînd un rezidiu solid ce conţine Rh_2O_3, care a fost redus în curent de hidrogen la temperatura de 600°C, obţinîndu-se rodiu metalic. 1 g Rh şi 2,2 g KCl au fost mojarate şi încălzite la temperatura de 550—575°C în curent de clor, într-un cuptor tubular. Produsul roşu ce conţine $K_3[RhCl_6]$, a fost extras cu apă, s-a adăugat $KHCO_3$ solid pînă la dispariţia culorii roşii şi precipitarea hidroxidului galben $Rh(OH)_3 \cdot H_2O$. Precipitatul a fost filtrat şi spălat cu apă pentru îndepărtarea KCl, după care a fost dizolvat în cantitate minimă de acid clorhidric. După evaporarea pe baia de apă a soluţiei roşii rezultate, s-a obţinut $RhCl_3 \cdot 4H_2O$.

Drept liganzi am folosit: N^1-p-clorfenil-biguanidina ($C_8H_{10}N_5Cl$) (ClPhBig), N^1-fenil-biguanidina ($C_8H_{11}N_5$) (PhBig), N^1-o-tolil-biguanidina ($C_9H_{13}N_5$) (tolilBig), şi N^1-p-clorfenil-N^5-izopropil-biguanidina ($C_{11}H_{13}N_5Cl$) (paludrina) (pald).

Ca solvenţi au fost folosiţi etanol absolut şi dimetilformamidă (DMF) anhidră (anhidrizată pe site moleculare).

Spectrele de absorbţie au fost efectuate cu un spectrofotometru VSU_1, folosind soluţii în DMF, iar spectrele IR cu un spectrofotometru UR 20.

În analiza compuşilor sintetizaţi am folosit micrometode. Pentru determinarea rodiului, proba de analizat a fost redusă cu magneziu sau cu $NaBH_4$[9], produsul rezultat fiind ulterior redus la metal în atmosferă de hidrogen, la temperatura de 550°C.

Prepararea *trans*- $[Rh(RBig)_2Cl_2]Cl$

Soluţia obţinută prin dizolvarea $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ în cantitate minimă de apă, se tratează cu clorhidratul derivatului de biguanidină dizolvat în cantitate minimă de etanol, în raport molar 1 : 2, la care se adaugă o cantitate mică de de clorhidrat de hidrazină. Soluţia astfel obţinută se refluxează două ore pe baia de apă, observîndu-se imediat modificări de culoare de la roşu la galben

deschis. Se evaporă soluția pe baia de apă iar cristalele de culoare galbenă obținute prin evaporare la sec se spală pe filtru cu puțină apă, apoi se usucă în vid.

Prepararea compușilor *trans*- [Rh pald$_2$X$_2$]X, unde X = NO_2^-, Br^-, I^-, CNO^-, CNS^-, N_3^-.

La soluția obținută prin dizolvarea *trans*- [Rh pald$_2$Cl$_2$] Cl în cantitate minimă de DMF, se adaugă în exces KX. Soluția se refluxează aproximativ două ore pe baia de apă. După răcirea la gheață a soluției, aceasta se filtrează pentru îndepărtarea clorurii de potasiu și a excesului de KX nereacționat, iar din filtrat se separă cu cantități mari de eter etilic adăugate succesiv, compușii respectivi. Se filtrează, se spală cu foarte puțină apă rece, apoi cu alcool etilic și se usucă la vid.

Menționăm că în cazul tiocianatului, această metodă conduce la obținerea unui clei. De aceea s-a folosit o altă metodă de extragere și anume, cleiul se tratează cu un amestec binar (apă + benzen). Benzenul determină separarea KSCN nereacționată, iar compusul este extras cu apă, stratul benzenic separîndu-se de stratul apos printr-o pîlnie de separare. Din această soluție apoasă se separă prin evaporare cristalele brun-închis de *trans*- [Rh pald (NCS)$_2$] NCS.

Prepararea *trans*- [Rhpald$_2$ (NO$_2$)$_2$]NO$_2$

Pentru acest compus, pe lîngă metoda amintită mai sus, am folosit și metoda directă de obținere și anume reacția dintre $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ și paludrină în raport molar 1 : 2 în mediu de DMF. Soluția concentrată se tratează cu KNO_2 în exces. După refluxare pe baia de apă, soluția rezultată se răcește la gheață, se filtrează pentru îndepărtarea KCl și a excesului de KNO_2, iar filtratul se precipită cu cantități mari de eter prin decantare. Compusul obținut se filtrează, apoi se spală cu puțină apă și se usucă la vid. Produsul este identic cu cel obținut prin metoda indirectă menționată mai sus.

Prepararea compușilor [Rh(RBig)$_2$Cl$_2$]Cl$_2$

Sintezele acestor compuși ai Rh (IV) s-au efectuat prin două metode:

a). Metoda directă: Soluția obținută prin dizolvarea în DMF a $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ și a clorhidratului derivatului de biguanidină în raport molar 1 : 2, se încălzește pînă la 70—80 C, iar cînd apare coloratia galbenă se tratează cu $NaClO_2$, menținînd pH-ul 7—8 cu ajutorul hidroxidului de potasiu. Soluția brună obținută, după răcire, se filtrează. Filtratul se tratează ulterior cu eter etilic anhidru în exces, cînd la agitare energică se separă o pulbere brună.

b) Metoda indirectă: constă în oxidarea dichelaților Rh(III), [Rh (RBig)$_2$Cl$_2$]Cl în DMF, la încălzire, în prezența $NaClO_2$, menținînd pH=7—8 cu ajutorul KOH. Soluția devine brună, se filtrează, iar în filtrat se precipită apoi cu eter o pulbere brună. Produșii obținuți prin această metodă sînt identici cu produșii obținuți prin metoda directă.

15 mai 1972

Catedra de chimie Anorganică

BLIBLIOGRAFIE

]1] R. D. Gillard, G. Wilkinson, J. Chem. Soc, 3594 (1963).
[2] B. Martin, G. Waind, J. Chem. Soc, 4284 (1958).
[3] N. Figgis, R. D. Gillard, R. S. Nyholm, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 5189 (1964).
[4[P. Spacu, C. Gheorghiu, J. Less Common Metals, *15* 331, 1968).
[5] C. Gheorghiu, Revue Roumaine de chimie, *13*, 1181 (1968).
[6] S. Anderson, F. Basolo, J. Amer. Chem. Soc. *82*, 4423 (1960).
[7] S. A. Johnson, F. Basolo, Inorg. Chem. *1*, 925 (1962).
[8] P. S. Ghosh, P. Bhattacharjee J. Inorg. Nucl. Chem. *32*, 537 (1970).
[9] E. S. McKay, R. W. Cordell, Talanta, *18*, 841(1971).

К ВОПРОСУ О КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ РОДИЯ ДИХЕЛАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ (III) И (IУ)

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Были синтезированы и охарактеризованы соединения (III) и (IV) типа $[Rh(RBig)_2Cl_2]Cl$ и $[Rh(RBig)_2Cl_2]Cl_2$ путем катализа в кислой среде, используя хлоргидрат гидразина или тетрагидробористый натрий, получены дихелатные соединения типа *транс*—$[Rh(RBig)_2Cl_2]Cl$ для которых проведены реакции замещения и в результате получены *транс*-$[Rh(RBig)_2X_2]X$ где X = Br, I, CNS, CNO, N_3, NO_2.

Показана также возможность окисления этих соединений используя $NaClO_2$: были получены производные Rh (IV] типа $[Rh(RBig)_2Cl_2]Cl_2$.

Для охарактеризования данных соединений были применены химические методы а также абсорбционные и инфракрасные спектры и магнитные определения.

CONTRIBUTION TO THE COORDINATIVE CHEMISTRY OF RHODIUM III. DICHELATES OF RHODIUM (III) AND (IV)

ABSTRACT

In the present paper coordination compounds of rhodium (III) and (IV) of the type $[Rh(RBig)_2Cl_2]Cl$ and $[Rh(RBig)_2Cl_2]\ Cl_2$ have vbeau synthesized and characterized. By the acid catalysis, using hydrazine chloride or natrium tetrahydride, dichelates of the type: *trans* - $[Rh(RBig)_2Cl_2]Cl$ are obtained, on which some substitution reactions have been made, to form *trans*- $[Rh(RBig)_2\ X_2]X$(where X = Br, I, NO_2, CNS, CNS, N_3.)

Also we point out the possibility for oxidation oh these compounds with $NaClO_2$, to form Rh(IV) compounds of the type $[Rh(RBig)_2Cl_2]Cl_2$. In order to characterize these compounds, chemical methods, absorption spectra, IR spectra, and magnetical determinations have been made.

SONOLIZA IODURII DE AMONIU ŞI A IODURILOR METALELOR ALCALINE ŞI ALCALINO-PĂMÎNTOASE

D. NEGOIU, N. POPA şi C. PANAIT

S-a întreprins un studiu comparativ privind acţiunea ultrasunetelor asupra iodurilor metalele reprezentative ale grupei a I-a, a II-a şi asupra iodurii de amoniu. Cantităţile de iod, obţinute pentru diferitele ioduri, evidenţiază o interesantă regularitate. Este posibil ca această regularitate să aibă un caracter general.

Undele ultrasonore [1] la propagarea lor prin medii elastice, transportă energie de la sursă în mediu. Aşa cum rezultă din calcul[2], energia medie transportată de aceste unde la sursă, în mediu elastic, în unitatea de volum, este proporţională cu densitatea mediului, pătratul frecvenţei şi pătratul amplitudinii de vibraţie „a" a plăcii de cuarţ.

$$\overline{E} = 2\pi^2 f^2 a^2$$

În cei peste 40 de ani de cînd William Richard şi Alfred Lomis [3] observă pentru prima dată că energia E transportată de aceste unde în mediu apos, induce transformări chimice, s-au studiat numeroase acţiuni produse atît de undele ultrasonore cît şi de cele sonore. Dintre acestea mai importante sînt: oxidarea, reducerea, polimerizarea, depolimerizarea şi accelerarea proceselor de hidroliză.

Transformările produse în mediu apos, au fost puse în legătură cu aşa numita „cavitaţie ultrasonoră" care apare la propagarea acestor unde în apă şi în soluţii apoase. Această cavitaţie ultrasonoră este responsabilă de întreaga gamă de acţiuni chimice cunoscute.

Dintre diferitele efecte chimice produse de undele ultrasonore, prezintă interes deosebit reacţiile de oxidare ale unor săruri anorganice în soluţii apoase. Studii mai ample s-au întreprins asupra oxidării sonolitice a ionilor X^- [4-6]

$$2X^- \rightarrow X_2 + 2\bar{e}$$

unde X^- este I^-, Cl^- şi mai rar Br^-.

S-a studiat de asemenea oxidarea unor ioni la starea superioară de oxidare[7-8].

$$M^{n+} \rightarrow M^{(n+m)+} + m\bar{e}$$

unde M^{n+} este Fe(II), Ce(III)

Se admite că fenomenul de oxidare care însoţeşte trecerea ultrasunetelor printr-un mediu apos, necesită prezenţa unei faze gazoase, prezenţa oxigenului nefiind esenţială. Faza gazoasă are rolul de iniţiere a centrelor de nucleaţie. Rolul esenţial este atribuit prezenţei apei care sub acţiunea cavitaţiei ultrasonore se scindează în radicali[9, 10].

$$H_2O \rightarrow H + OH$$

Acţiunea oxidantă se atribuie unui lanţ de reacţii induse de aceşti radicali dintre care pentru oxidarea X^-, reţinem:

$$2\,OH + 2X^- \rightarrow 2\,OH^- + X_2$$
$$OH + OH \rightarrow H_2O_2$$
$$H + O_2 \rightarrow HO_2$$
$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$$
$$2X^- + H_2O_2 \rightarrow X_2 + 2OH^-$$
$$H + H \rightarrow H_2$$
$$H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH$$
$$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

iar pentru oxidarea M^{n+}.[7]

$$M^{n+} + H_2O_2 \rightarrow M^{(n+1)+} + OH^- + OH$$
$$M^{n+} + OH \rightarrow M^{(n+1)+} + OH^-$$
$$M^{n+} + HO_2 \rightarrow M^{(n+1)+} + HO_2^-$$

Încă de la început în literatură s-au constatat unele contradicţii între rezultatele obţinute de diferiţi cercetători. Sursa acestor contradicţii este nerespectarea riguroasă a tuturor parametrilor de lucru, atît de la experiment la experiment cît şi de la experimentator la experimentator.

Printre cercetătorii care au întreprins studii în vederea elucidării dependenţei efectelor chimice de parametrii undelor ultrasonore se numără Busnel şi Picard [11], Moisse Haissinsky şi Klein Riverand [12] Olle Lindstrom [13], Pierre Rennaud [14] şi alţii.

Procesul de nucleaţie semnalat prima dată de Olle Lindstrom, necesită după rezultatele noastre o riguroasă standardizare. Această condiţie decurge din influenţa directă ce o are procesul de nucleaţie asupra numărului de cavitaţii ultrasonore active ce se formează, de care depind în ultima instanţă randamentele proceselor chimice.

În încercările efectuate am stabilit că pentru reproductibilitatea rezultatelor este necesar să se respecte (în paralel cu respectarea riguroasă a tuturor celorlalţi parametrii) şi condiţiile:

— puritatea avansată a apei şi standardizarea condiţiilor de depozitare (timp constant şi vase de natură chimică asemănătoare)

Tabelul nr. 1

Sonoliza iodurii de amoniu (soluţie 1 %) la 25 C (la IMHz şi eu o putere electrică aplicată plăci de cuarţ egală cu 451,5W. Timp de expunere 12 minute)

Puritatea apei distilate folosite la prepararea soluţiilor	Timpul de depozitare al apei în ore	Timpul de la prepararea soluţiei pînă la începutul sonolizei în minute	Timpul de aerare al soluţiei în minute	Cantitatea de iod, obţinută, exprimată, în g . 10^{-4}
1	2	3	4	5
distilată	6	5	2	11,3
„	6	5	2	10,8
„	6	5	2	9,1
„	6	5	4	12,1
„	6	5	4	11,6
„	6	5	4	12,9
„	24	15	2	13,7
„	24	15	2	13,0
„	24	15	2	14,8
„	24	15	4	15,7
„	24	15	4	16,9
„	24	15	4	15,4
„	24	15	6	17,3
„	24	15	6	16,5
distilată	6	5	2	11,0
„	6	5	2	10,5
„	24	15	2	13,9
„	24	15	2	12,5
**distilată	96	15	4	16,5
„	96	15	4	17,1
„	96	15	4	16,8
„	96	15	6	18,2
„	96	15	6	17,5
distilată	96	15	6	15,2
*distilată	96	15	6	14,7
„	96	15	6	16,1
„	96	15	4	13,5
„	96	15	4	14,1
„	96	15	4	13,1
„	24	300	6	19,0
„	24	300	6	21,1
„	24	300	6	20,2
tridistilată	24	15	4	17,2
„	24	15	4	17,2
„	24	15	4	17,2
„	24	15	4	17,2
„	24	300	4	17,9
„	24	300	4	17,8
„	24	300	4	17,9
„	24	300	6	21,8
„	24	300	6	21,8
„	24	300	6	21,8
„	24	300	6	21,8
„	96	15	4	16,8
„	96	15	4	16,8
„	96	15	4	16,9

Tabel nr. 1 (continuare)

1	2	3	4	5
„	96	300	4	18,2
„	96	300	4	18,2
„	96	300	4	18,1
„	96	300	4	18,2
„	24	15	6	18,6
„	24	15	6	18,7
„	24	15	6	18,7
„	24	15	6	18,7

* depozitare în vase de sticlă Turda
** depozitare în vase de sticlă Pyrex

— standardizarea condițiilor de aerare de la experiment la experiment
— standardizarea condițiilor de preparare a soluțiilor (timpul de la începutul preparării soluției și pînă la începutul sonolizei să se mențină constant de la experiment la experiment)

Tabelul Nr. 1 evidențiază detaliat necesitatea acestor standardizări.

În literatură, se semnalează că după titrarea iodului, obținut în urma sonolizei unei ioduri, continuă apariția post sonolitică a acestuia. Această apariție a fost pusă de toți cercetătorii, care au semnalat fenomenul, pe seama acțiunii oxidante a apei oxigenate care formată în timpul sonolizei persistă în soluție și post sonolitic.

Din experiențele noastre a căror date sînt redare în tabelul nr. 2 și tabelul nr. 3 se desprinde următoarea concluzie:

— Iodul eliberat în primele 30 de minute de la sfîrșitul titrării poate fi pus pe seama acțiunii oxidante a apei oxigenate existente în mediu post-sonolitic în cantități infime (pusă calitativ în evidență)

Tabelul nr. 2

Iod adăugat în 150 ml. sol. KI 1% ($g.10^{-4}$)	mediu de titrare	Iod decelat ($g.10^{-4}$)	Iod decelat la 30 de minutede la sfîrșitul primei titrări ($g.10^{-4}$)	Iod decelat la 10 ore de la sfîrșitul celei de a II-a titrări ($g.10^{-4}$)	Iod decelat la 13 ore de la sfîrșitul celei de a II-a titrare ($g.10^{-4}$)
46	neutru	45	0	0	0
41	acid	40	0	3	8
62	neutru	61	0	0	0
53	acid	53	0	3,1	8,1
81	acid	81	0	3	8
33	acid	31	0	3	8,2
127	neutru	125	0	0	0
157	neutru	157	0	0	0
0	acid	0	0	2,8	8
0	acid	0	0	3	8,1
0	neutru	0	0	0	0

Tabelul nr. 3

Sonoliza soluţiei KI 1 % (150 ml) timp de 12 minute la o putere electrică de 584,2W

Iod obţinut sonolitic ($g.10^{-4}$)	Iod obţinut la 30 de minute postsonolitic (H_2O_2-prezentă) ($g.10^{-4}$)	mediu de titrare	Iod obţinut la 10 ore postsonolitic (H_2O_2-absentă) ($g.10^{-4}$)	Iod obţinut la 13 ore postsonolitic (H_2O_2-absentă) ($g.10^{-4}$)
21,8	3	acid	3,1	8
21,8	3	acid	3,3	8
21,9	2,9	acid	3	8,1
21,8	3	neutru	0	0
21,8	3	neutru	0	0
21,8	3,1	neutru	0	0

— Iodul apărut ulterior poate fi pus pe seama oxidării ionului I^- de către oxigenul atmosferic în mediu acid (titrarea făcîndu-se în mediu acid) sub influenţa luminii. Această ipoteză este susţinută de faptul că, după 30 de minute de la sfîrşitul titrării, nu s-a mai putut decela apă oxigenată în mediu.

În mediu neutru apariţia iodului postsonolitic se datorează exclusiv cantităţilor infime de apă oxigenată, obţinută în cîmp ultrasonor, în timp ce în mediul acid, iodul degajat în afara cîmpului este pus pe seama acţiunii oxidante numai în prima parte a intervalului (30 de minute) după care intervine acţiunea oxidantă a oxigenului atmosferic în condiţiile de lucru (mediu acid, lumină)

În vederea unui studiu comparativ privind comportarea diferitelor ioduri în cîmp ultrasonor, în prezenta lucrare, s-a reluat oxidarea sonolitică a iodurilor metalelor alcaline, rezultatele literaturii fiind neconcludente în acest sens. Cunoscută fiind apropierea ionului de amoniu prin multe din proprietăţile lui de cationii grupei metalelor alcaline, s-a studiat şi sonoliza iodurii de amoniu.

În sfîrşit, întrucît datele din literatură se limitează numai la elementele grupei a I-a principale am supus sonolizei iodurile unor elemente din grupa a II-a principală (CaI_2, SrI_2, BaI_2)

Cercetările noastre ne-au condus la următoarele concluzii generale:

— Randamentele în iod, obţinute la sonoliza tuturor iodurilor cresc cu timpul de expunere pînă la o anumită valoare limită. Indiferent de natura iodurii această valoare este de 12 minute (fapt care ne-a determinat ca măsurătorile comparative să fie făcute la acest timp de expunere)

— Randamentele în iod pentru toate iodurile, indiferent de natura lor, scad cu creşterea temperaturii şi nu prezintă variaţii sensibile cu concentraţia soluţiilor

— Cantitatea de iod eliberată la oxidarea ultrasonoră a iodurilor, pentru acelaşi timp de expunere (12 minute), aceeaşi geometrie de amplasare a celulei de reacţie, aceeaşi celulă de reacţie cît şi aceeaşi frecvenţă (1 MHz), cresc liniar în funcţie de puterea electrică aplicată plăcii de cuarţ (cel puţin în domeniul de putere cercetat de noi), pentru toate iodurile. Această variaţie este ilustrată în figura nr. 1

Tabelul nr. 4

Substanţa	Putere aplicată în W (x_i)	Iod rezultat (10^{-6}g) (y_i)	Parametrii dreptei
LiI	253	159	$m = 1,45 \cdot 10^{-6}$ g/W
LiI	352	318	
LiI	452	478	$n = 197 \cdot 10^{-6}$g
LiI	584	637	
NaI	253	642	$m = 3,25 \cdot 10^{-6}$ g/W
NaI	352	996	
NaI	452	1310	$n = 165 \cdot 10^{-6}$ g
NaI	584	1723	
KI	253	822	$m = 4,06 \cdot 10^{-6}$ g/W
KI	352	1218	
KI	452	1779	$n = 163 \cdot 10^{-6}$ g
KI	584	2184	
CsI	253	1195	$m = 6,27 \cdot 10^{-6}$ g/w
CsI	352	1812	
CsI	452	2550	$n = 373 \cdot 10^{-6}$ g
CsI	584	3245	
NH_4I	253	916	$m = 5,53 \cdot 10^{-6}$ g/W
NH_4I	352	1444	
NH_4I	452	2012	$n = 477 \cdot 10^{-6}$ g
NH_4I	584	2740	
CaI_2	253	279	$m = 1,68 \cdot 10^{-6}$ g/W
CaI_2	352	478	
CaI_2	452	659	$n = 138 \cdot 10^{-6}$ g
CaI_2	584	797	
SrI_2	253	318	$m = 1,88 \cdot 10^{-6}$ g/W
SrI_2	352	511	
SrI_2	452	727	$n = 108 \cdot 10^{-6}$ g
SrI_2	584	936	
BaI_2	253	444	$m = 3,54 \cdot 10^{-6}$ g/W
BaI_2	352	784	
BaI_2	452	1197	$n = 448 \cdot 10^{-6}$ g
BaI_2	584	1603	

Parametrii dreptelor au fost calculaţi prin metoda celor mai mici pătrate. Rezultatele sînt prezentate în tabelul nr.4

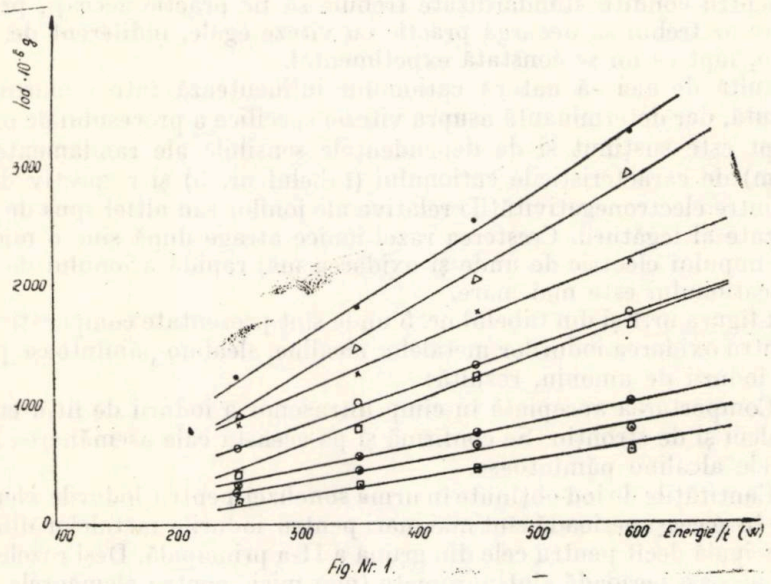


Figura 1 Sonoliza la diferite puteri a LiI(⊡), NaI(○),KI(×),CsI(●), CaI_2(⊙)SrI_2(⊗), BaI_2(□) şi NH_4I(△)

— Valorile coeficienţilor unghiulari ai dreptelor din figura nr. 1, valori ce pot fi asimilate cu randamentele energetice de formare a iodului, prezintă nişte regularităţi frapante, după cum evidenţiază în detaliu tabelul nr.5

Tabetul nr. 5

Substanţa supusă sonolizei	Raza cationului în (Å)	Diferenţa electronegativităţilor relative	Caracterul ionic al legăturii	Panta dreptei g 10^6/W
LiI	0,68	1,5	43%	1,45
NaI	0,98	1,6	47%	3,25
KI	1,33	1,7	51%	4,06
CsI	1,67	1,8	55%	6,27
CaI_2	0,94	1,5	43%	1,68
SrI_2	1,10	1,5	43%	1,88
BaI_2	1,29	1,6	47%	3,54

DISCUTAREA REZULTATELOR

Mecanismul cel mai plauzibil este acela al acceptării ca intermediar a radicalului „OH" apărut în procesul sonolitic primar. Cum concentrația acestui radical pentru condiții standardizate trebuie să fie practic aceeași, procesele de oxidare ar trebui să decurgă practic cu viteze egale, indiferent de natura cationului, fapt ce nu se constată expetimental.

Rezultă de aici că natura cationului influențează într-o măsură încă necunoscută, dar determinantă asupra vitezei specifice a procesului de oxidare. Acest fapt este susținut și de dependențele sensibile ale randamentelor de reacție (m) de caracteristicile cationului (tabelul nr. 5) și respectiv de diferențele dintre electronegativitățile relative ale ionilor sau altfel spus de gradul de ionicitate al legăturii. Creșterea razei ionice atrage după sine o micșorare a forței cîmpului electric de unde și oxidarea mai rapidă a ionului de iod cu cît raza cationului este mai mare.

Din figura nr.1 și din tabelul nr. 5 unde sînt prezentate comparativ rezultatele pentru oxidarea iodurilor metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase propriu zise și a iodurii de amoniu, rezultă:

— Comportarea apropiată în cîmp ultrasonor a iodurii de litiu cu iodurile de calciu și de stronțiu. Se confirmă și pe această cale asemănarea litiului cu metalele alcalino pămîntoase.

— Cantitățile de iod obținute în urma sonolizei pentru iodurile elementelor aflate în aceeași perioadă sînt mai mari pentru iodurile metalelor din grupa a I-a principală decît pentru cele din grupa a II-a principală. Deși razele cationilor din aceeași perioadă sînt apropiate (mai mici pentru elementele grupei a II-a principală) creșterea numărului atomic Z determină o interacție electrostatică mai mare, deci o posibilitate de oxidare mai scăzută.

S-a lucrat pentru toate probele cu un volum de 150 ml. soluție de concentrație 1%. Soluțiile au fost preparate în apă tridistilată S-a respectat pentru toate probele o perioadă exactă de depozitare (24 ore) și un timp constant de la prepararea soluției pînă la începutul sonolizei (300 minute)

PARTEA EXPERIMENTALĂ

S-a lucrat cu un generator piezoelectric (tipul ULA-250) la o frecvență de 1 MHz. Tensiunea de la rețea a fost stabilizată. S-a asigurat de asemenea o rezonanță practic perfectă a frecvenței de oscilație a plăcii de cuarț cu frecvența circuitullui oscilant.

Soluția a fost supusă sonolizei un timp de 12 minute, într-o celulă de reacție adaptată pentru termostatare. Poziția celulei de reacție se păstrează riguros constantă în toate experiențele.

Titrarea s-a executat la 3 minute de la încetarea sonolizei.

BIBLIOGRAFIE

[1] S. Z. Lewin J. Chem. Education *43*, 1966, A 1037
[2] L. Bergmann Der Ultraschal und seine Anwendung in Wiessenschaft und Technic, Hirzel Verlag, 1954
[3] W. Richards și A. Lomis, J.A.C.S. *49*, 1927, 3086

[4] F. Schmitt, O. Johnson şi A. Olson J.A.C.S. *51*, 1929, 370
[5] Szu Chiu Liu şi Hsien Wu, J.A.C.S. *56*, 1934, 1005
[6] H. Rust, Angew. Chemie *65*, 1953, 249
[7] S. Prakash, J. Pandey şi R. Singh, Bul. Chem. Soc. Jap. *37*, 1964, 1404
[8] M. Haissinsky şi A. Mangeot, Nuovo Cimento *4*, 1956, 1086
[9] R. Prudhomme şi P. Grabar, J. Chim. phys. *43*, 1949, 323
[10] R. Prudhomme, J. Chim. phys. *54*, 1957, 332
[11] R. Busnel şi Picard, J. Chim. phys. *50*, 1953, 101
[12] M. Haissinsly şi colaboratorii, J. Chim. phys. *59*, 1962, 611
[13] O. Lindstrom, J.A.S.A. *27*, 1955, 655
[14] P. Renaud, J. Chim. phys. *52*, 1955, 332

22-VII-1972

Catedra de Chimie Anorganică
Facultatea de Chimie. Universitatea Bucureşti

УЛЬТРАЗВУКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИОДИСТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЗЕМЛЬЕЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИОДИСТЫ АММИАКА

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Было сделано сравнительное исследование действия ультразвуков на иодисты характерных металлов группы I, II и иодисты аммиака.

Количество иода, полученные для разных иодисты выявляет интересная регулярность. Возможно, что эта регулярность имеет общий характер.

SONOLIZE OF ALCALINE AND EARTH ALKALINE IODIDE AND AMONIUM IODIDE

ABSTRACT

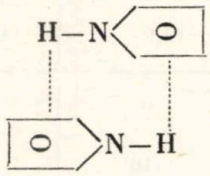
It was made a comparative study, concerning the action of the ultrasounds on the metals iodides of the first and second principal groups and on ammonium iodide The amounts of iodines obtained from these iodides show an interesting regularity It is possible this regularity to have a general character

CARACTERIZAREA SOLUŢIILOR DE PIROL ÎN SOLVENŢI POLARI ŞI NEPOLARI PE BAZA CORELAŢIEI: VOLUM SPECIFIC-CONCENTRAŢIE

CRISTINA MANDRAVEL şi MELANIA GUŢUL

În această lucrare se raportează rezultatele determinărilor variaţiei volumului specific al soluţiilor de pirol în tetraclorură de carbon, toluen, p-xilen, alcool metilic şi alcool etilic în funcţie de concentraţia substanţei solvite. Se corelează datele obţinute cu informaţii asupra autoasocierii şi stabilităţii pirolului în astfel de soluţii.

Pirolul este asociat în fază lichidă. Din lucrările (1), (2), (3), reiese faptul că statistica de asociere predominantă corespunde dimerilor ciclici ai pirolului de forma:



În ce priveşte studiul modului de asociere al pirolului în soluţii diluate de ciclohexan, tetraclorură de carbon şi benzen şi în acest caz în lucrările existente (1) (4) (5) se admite formarea exclusivă a dimerilor. Metodele de studiu utilizate vizează urmărirea variaţiei polarizării dielectrice cu concentraţia, spectrometria de IR(4) şi de RMN (5). Dar valorile constantei de autoasociere obţinute prin diferite metode încă nu sînt concordante. De exemplu valoarea constantei de asociere a pirolului în Cl_4C este $0,05 \pm 0,02$ l/mol prin intermediul spectrometriei de IR, şi respectiv $0,12 \pm 0,02$ l mol^{-1} prin RMN.

Autoasocierea este un factor de instabilitate pentru pirol deoarece favorizează în ultima analiză procesele de alterare ale pirolului, menţionate înspecial de unii cercetători italieni (1) (6) (7). Natura solventului şi a interacţiilor de care el este capabil cu moleculele substanţei solvite (pirolului) poate influenţa hotărîtor acest proces, iar urmărirea variaţiei volumului specific al soluţiei

cu concentrația substanței solvite este una dn metodele suficient de sensibile la fenomenele adiacente formării soluțiilor.

În acest sens ne-am propus studiul variației volumului specific cu concentrația la soluțiile de pirol în Cl_4C, $C_6H_5-CH_3$, p $CH_3-C_6H_4-CH_3$ ca solvenți nepolari, precum și în alcoolii CH_3OH, C_2H_5OH ca solvenți polari. Date de acest tip, pentru solvenții aleși, există în literatură numai asupra soluțiilor de pirol în Cl_4C.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Pirolul utilizat în lucrare a fost un produs belgian marca Riedel der Haën — A.G. — Hanover p.a. redistilat înaintea fiecărei determinări.

Solvenții utilizați: Cl_4C, $C_6H_5-CH_3$, $CH_3-C_6H_4-CH_3$, CH_3OH, C_2H_5OH de puritate p.a. au fost de asemenea redistilați înaintea preparării soluțiilor respective.

Determinările de densitate au fost executate după metoda picnometrică în condiții de termostatare la 25°C cu o precizie de $\pm 0{,}01$°C. Valorile volumului specific obținute au fost înscrise în funcție de concentrație în figura 1 pentru solvenții nepolari și în figura 2 pentru solvenții polari. Rezultatele calculului sînt date în tabelele 1 și 2, grupate tot după caracteristicile solvenților.

Tabelul nr. 1

Date privind corelația: Volum specific soluție — concentrația pirolului în solvenți nepolari

Solvent	Cl_4C	$C_6H_5-CH_3$	$CH_3-C_6H_4-CH_3$
μ solv. (D)	0	0,40	0
Nr. soluții studiate la T = 298°K	10	12	12
$V_{sp\ 1}$	0,6314	1,1620	1,1650
$V_{sp\ 2}$	1,398	1,0398	1,0398
β_{teor}	+0,408	−0,125	−0,128
$\beta_{exp\ mediu}$	+0,401	−0,122	−0,131
$\Delta\beta$	0,007	0,003	0,003
$\frac{\Delta\beta}{\beta_{teor}}$	0,01	0,02	0,02

Pentru observarea efectului de solvent asupra asocierii pirolului în capsule închise de același volum, la T = 298 și în condiții identice de iluminare, s-a urmărit apariția culorii brun-negru, caracteristică stadiului de îmbătrînire al soluțiilor de pirol, efect al asocierii pirolului, rezultatele fiind date în tabela I.

Tabelul nr. 2

Date privind corelaţia: Volum specific soluţie — concentraţia pirolului în solvenţi polari

Solvent	CH_3OH	C_2H_5OH
μ solv (D)	1,69	1,70
Nr. soluţii studiate la T = 298°K	8	9
$V_{sp\,1}$	1,2660	1,2500
$V_{sp\,2}$	1,0398	1,0398
β_{teor}	−0,229	−0,223
$\beta_{exp\ mediu}$	−0,250	−0,200
$\Delta\beta$	0,021	0,023
$\frac{\Delta\beta}{\beta_{teor}}$	0,09	0,13

Tabelul nr. 3

Timpul de îmbătrînire al soluţiilor de pirol în diverşi solvenţi

Fracţia molară a pirolului	Solvent				
	Cl_3C	CH_3OH	C_2H_5OH	p-xilen	toluen
x = 0,3 $t_{îmb.(h)}$	144	240	336	768	mai mare decît 768
x = 0,5 $t_{îmb.\ (h)}$	120	216	528	648	mai mare decît 648

DISCUŢII

Din examinarea figurii 1 şi 2 reiese faptul că variaţia volumului specific al soluţiilor de pirol în funcţie de concentraţia pirolului este liniară în ambele tipuri de solvenţi verificîndu-se în acest mod relaţia generală a lui Halverstadt(8)

$$V_{sp} = V_{sp_1} + \beta c$$

În cazul solvenţilor nepolari valoarea pantei reprezentării liniare (notată cu β) obţinută experimental este practic identică cu valoarea pantei prevăzută din relaţia:

$$\beta_{teor} = V_{sp_2} - V_{sp_1} \qquad (9)$$

deoarece valorile lui $\Delta\beta/\beta_{teor}$ sînt foarte mici.

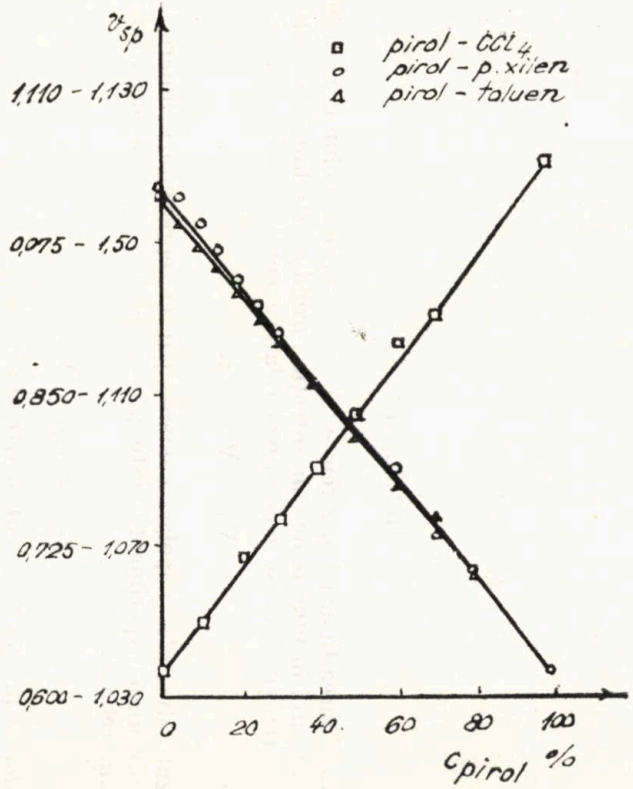


Fig. 1. Variaţia volumului specific al soluţiilor de pirol în tetraclorură de carbon, toluen şi p-xilen

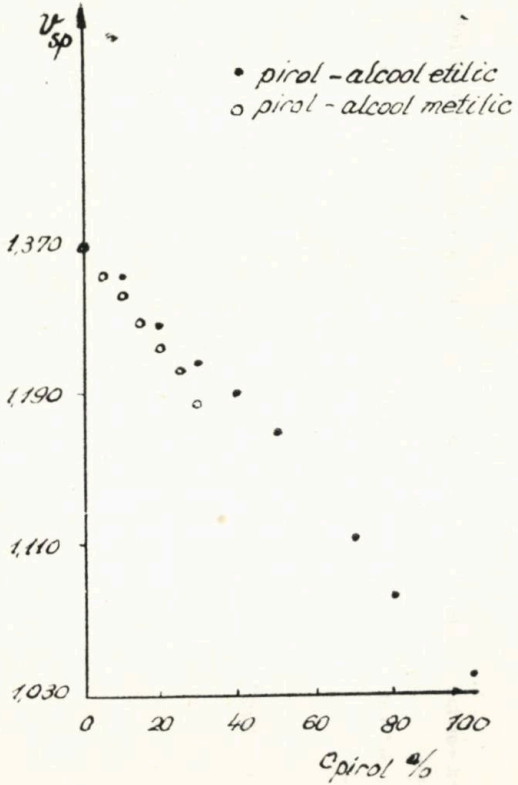


Fig. 2. Variaţia volumului specific al soluţiilor de pirol în alcool metilic şi etilic.

Pentru soluţia de pirol în Cl_4C, unde putem face comparaţie cu datele din literatură, valoarea pentru $\beta_{exp.\ mediu} = +0{,}405$ din lucrarea (1) este în foarte bună concordanţă cu valoarea obţinută de noi (v. tab. 1).

În cazul solvenţilor polari diferenţa $\beta_{exp.\ mediu}$ şi β teoretic se măreşte pe măsura creşterii momentului de dipol şi al masei moleculare a solventului respectiv ceea ce învederează că solvatarea este prezentă într-o măsură însemnată.

Observarea modului în care îmbătrînesc soluţiile de pirol în diveşi solvenţi poate furniza indicii asupra stabilităţii pirolului în solvenţii respectivi (1). Am urmărit pentru două concentraţii de pirol corespunzătoare unor fracţii molare de 0,3 şi 0,5 timpul de apariţie a unei schimbări semnificative de culoare a soluţiilor de pirol în cei cinci solvenţi amintiţi, în condiţii identice pentru toate soluţiile în privinţa temperaturii, iluminării, şi a cantităţii de aer cu care soluţia era în contact (v tab. 3).

Din examinarea acestor date se desprinde concluzia că îmbătrînirea pirolului este mai rapidă în soluţii mai concentrate, ceea era de aşteptat, şi că în solvenţii studiaţi instabilitatea pirolului este maximă în soluţiile de pirol în Cl_4C, adică într-un solvent care nu solvatează pirolul. Într-un astfel de solvent interacţia moleculelor de pirol cu oxigenul atmosferic este facilitată şi procesul de îmbătrînite al pirolului se traduce prin formarea reversibilă a unor fotoxizi cu tendinţe mari spre polimerizare, etape studiate în cazul pirolului pur (7,11).

În ce priveşte faptul că imediat următorii în seria ce descrie efectul de solvent asupra stabilităţii pirolului apar cei doi alcooli şi nu ceilalţi solvenţi cu caracter nepolar, acest fapt se explică în lumina rezultatelor lucrării lui Bernheim şi Morgan (12) prin faptul că solvenţii oxigenaţi (apă, etanol, acetonă) catalizează absorbţia a doi atomi de oxigen pe molecula de pirol şi deci formarea aductului cu oxigen care ulterior va polimeriza. Deci aceşti solvenţi favorizează prima etapă a procesului de îmbătrînire al pirolului.

Catedra de Chimie Fizică

7-VII-1972

BIBLIOGRAFIE

[1] M. Gomel şi H. Lumbroso, *Bull. Soc. Soc. Chim France* 1962, 200

[2] R. Fauquemberger, L. Raczy şi E. Constant, *Compt. rend. Paris* C 264, 1213 (1967)

[3] C. Mandravel şi M. Guţul, *Rev. Roum. Chim.* (în curs de publicare)

[4] N. Fuson, P. Pineau şi M-elle M. L. Josien, *J. Chem. Phys* 55, 457 (1958)

[5] J. A. Happe, *J. Phys. Chem*, 65, 72 (1961)

[6] A. Pieroni şi A. Maggi, *C. A.* 1923, 2578[8]

[7] P. Angeli *C.A.* 1923, 793[11]

[8] F. Halverstadt şi W. D. Kumber: *J. Amer. Chem. Soc.* 64, 2988 (1942)

[9] G. K. Stok, *J. Phys Chêm.* 60, 1337 (1956)

[10] P. Tuomikoshi, A. Airola şi T. Hunskonen, *Trans. Farad. Soc.* 49, 786, (1953)

[11] R. H. Linel şi S. Umar, *Arch. Biochem. Biophys*, 57, 264, (1955)

[12] F. Bernheim şi J. Morgan, *Nature* 144, 290, (1939)

ХАРАКТЕРИЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ ПИРОЛЛА В ПОЛЯРНЫХ И НЕПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ НА ОСНОВЕ КОРРЕЛЯЦИЙ: УДЕЛЬНЫЙ ОБЬЕМ-КОНЦЕНТРАЦИЯ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В этой работе сообщаются результаты определения изменения удельного обьема растворов пиролла в зависимости от концентрации растворенного вещества.

Полученные данные связываются с информациями об автоассоциации и стабильности пиролла в таких растворах.

LA CARACTÉRISATION DES SOLUTIONS DU PYROLE EN SOLVENTS POLAIRES ET NEPOLAIRES SUR LA BASE DE LA CORRÉLATION: VOLUME SPÉCIFIQUE — CONCENTRATION

RÉSUMÉ

Dans ce travail on réporte les résultats des déterminations de la variation du volume spécifique aux solutions du pyrole en tétrachlorure de carbon, toluène, p-xilène, l'alcools métilique et étilique, en dépendence de la concentration du soluté. Les valeurs obtenus se sont reliées avec des informations sur l'autoassociation et la stabilité du pyrrole dans ces solutions.

L'INFLUENCE DES PROPRIÉTÉS DU MILIEU DE RÉACTION SUR L'ÉNERGIE D'ACTIVATION DE L'HYDROLYSE ACIDE ET ALCALINE DE QUELQUES ESTERS ALIPHATIQUES

G. COSTEANU, ORTANSA LANDAUER et CORNELIA MATEESCU

Les auteurs ont étudié l'influence des propriétés des solvants mixtes sur l'énergie d'activation de l'hydrolyse acide et alcaline de quelques esters aliphatiques en solution dans, l'eau-acétone, l'eau-EtOH et l'eau-dioxanne.

On a constaté que l'influence du milieu de réaction depend de la nature et de la composition du solvant mixte ainsi que du type de l'hydrolyse.

L'influence des propriétés du solvant sur la vitesse de réaction a été étudiée aussi bien dans les solvants unitaires que dans les solvants mixtes [1—10].

Dans les solvants mixtes, dont on peut faire varier la composition, on a plusieurs possibilités d'étudier leur influence sur la cinétique de réaction.

L'étude de la cinétique chimique des réactions, dans les solvants mixtes, a permis d'arriver *à* un certain nombre de résultats dont l'interprétation a plutôt un caractère qualitatif [11—15].

On a déjà montré que l'étude de la variation des paramètres thermodynamiques d'activation [16, 17, 18] et de l'énergie d'activation en fonction de la composition du solvant mixte a apporté des résultats intéressants sur l'influence du solvant dans les réactions chimiques.

Récemment, K. Wolford [19] a essayé d'exprimer quantitativement l'inflence du solvant sur l'énergie d'activation, en admettant que la constante de vitesse dépend de la température et aussi de la constante diélectrique du milieu.

Donc, $\log k = f(T, D)$, d'où

$$\frac{d \ln k}{dT} = \left(\frac{\partial \ln k}{\partial T}\right)_D + \left(\frac{\partial \ln k}{\partial D}\right)_T \frac{dD}{dT}. \tag{1}$$

L'énergie d'activation, ΔE, sera, dans ce cas, la somme des deux termes: ΔE_D, le terme isodiélectrique et un autre terme qui dépend de la constante diélectrique.

$$\Delta E = \Delta E_D + 2{,}303 RT^2 \left(\frac{\partial \log k}{\partial D}\right)_T \frac{dD}{dT}. \tag{2}$$

On sait que pour la plupart des solvants [20] on a $D = ae^{-bT}$ d'où.

$$\frac{dD}{dT} = -bD \tag{3}$$

Alors l'équation 2 prendra la forme

$$\Delta E = \Delta E_D - 2{,}303\, bD\, RT^2 \left(\frac{\partial \log k}{\partial D}\right)_T \tag{4}$$

Dans cet article nous avons essayé de montrer la contribution de la constante diélectrique du milieu à la valeur de l'énergie d'activation de l'hydrolyse acide du formiate, de l'acétate et du propionate de n-butyle dans l'eau-acétone [21], et dans l'eau-EtOH [22], et aussi de l'hydrolyse alcaline de l'acétate, du propionate et du butyrate de n-butyle dans l'eau-acétone [23] et dans l'eau-dioxanne [24].

La relation 4 nous a permis de calculer, pour une certaine constante diélectrique du milieu et à une température constante, le terme énergetique $-2{,}303\ bDRT^2\left(\frac{\partial \log k}{\partial D}\right)_T$, dont la valeur depend de D et que nous avons noté par ΔE_c.

Les pentes $\left(\frac{\partial \log k}{\partial D}\right)_T$ ont été déduites à partir des courbes obtenues en représentant la variation de log k en fonction de D.

Si l'hydrolyse acide des esters mentionnés a lieu dans un milieu de petites constantes diélectriques, la pente est négative (Ier domaine), au contraire elle est positive dans un milieu de grandes constantes diélectriques (IIème domaine). On remarque, d'autre part, que les pentes des courbes sont nulles si l'hydrolyse acide des esters a lieu dans les solvants eau-acétone et eau-EtOH, ayant des constantes diélectriques de l'ordre 37—50.

Les pentes des courbes, log k = f(D), de l'hydrolyse acide des trois esters dans l'eau-acétone, et l'eau-EtOH, à 30°, sont rassemblées dans les tableaux 1 et 2.

Tableau 1

Valeurs des pentes des courbes log k = f(D) pour l'hydrolyse acide des esters dans l'eau-acétone à 30°. F = formiate; A = acétate; P = propionate, B = butyrate de n-butyle.

		F	A	P
I	35 > D > 25	−0,052	−0,041	−0i022
II	40 < D < 70	0,0105	0,0093	0,010

Tableau 2

Valeurs des pentes des courbes log k = f(D) pour l'hydrolyse acide des esters dans l'eau-EtOH á 30°.

		F	A	P
I	45 > D > 25	−0,029	−0,022	−0,18
II	50 < D < 70	0,011	0,011	0,011

Parallèlement, en considérant l'hydrolyse alcaline des esters mentionnés plus haut, nous avons trouvé une variation linéaire de log k = f(D) dans tout le domaine des constantes diélectriques des solvants, eau-acétone et eau-dioxanne, étudiés par nous *à* 30°. Les pentes des courbes sont positives et leurs valeurs sont réunies dans les tableaux 3 et 4.

Tableau 3

Valeurs des pentes des courbes log k = f(D) pour l'hydrolyse alcaline des esters dans l'eau-acétone á 30°.

	A	P	B
40 < D < 70	0,012	0,008	0,009

Tableau 4

Valeurs des pentes des courbes log k = f(D) pour l'hydrolyse alcaline des esters dans l'eau-dioxanne á 30°

	A	P	B
25 < D < 70	0,020	0,017	0,024

Nous avons calculé aussi les valeurs de la constante b, à partir des données trouvées dans la littérature, pour l'eau-acétone, pour l'eau-EtOH [20] et pour l'eau-dioxanne [25].

Ces valeurs sont respectivement: $4,79 \cdot 10^{-3}$; $5,00 \cdot 10^{-3}$ et $5,53 \cdot 10^{-3}$.

Les valeurs que nous avons trouvé pour ΔE_c sont rassemblées dans les tableaux 5, 6, 7, et 8.

Tableau 5

Valeurs de ΔE_c pour l'hydrolyse acide des esters dans l'eau-acétone à 30° dans les deux domaines de constantes diélectriques.

D_I	F	A	P	D_{II}	F	A	P
25	2.614	2.061	1.103	50	−1.055	− 938	−1.006
30	3.137	2.474	1.324	60	−1.267	−1.126	−1.207
35	3.660	2.886	1.545	70	−1.478	−1.313	−1.408
37−40	0	0	0				

Tableau 6

Valeurs de ΔE_c pour l'hydrolyse acide des esters dans l'eau-EtOH à 30°; dans les deux domaines de constantes diélectriques.

D_I	F	A	P	D_{II}	F	A	P
25	1.458	1.106	905	50	−1.106	−1.106	−1.106
30	1.650	1.327	1.086	60	−1.327	−1.327	−1.327
35	2.041	1.548	1.267	70	−1.548	−1.548	−1.548
45−50	0	0	0				

Tableau 7

Valeurs de ΔE_c pour l'hydrolyse alcaline des esters dans l'eau-acétone à 30°.

D	A	P	B
40	−1.609	−1.392	−1.930
50	−2.011	−1.740	−2.413
60	−2.413	−2.087	−2.897
70	−2.815	−2.435	−3.378

Tableau 8

Valeurs de ΔE_c pour l'hydrolyse alcaline des esters dans l'eau-dioxanne á 30°.

D	A	P	B
25	− 603	− 402	− 453
30	− 724	− 483	− 543
35	− 845	− 663	− 634
40	− 966	− 644	− 724
50	−1.207	− 805	− 905
60	−1.448	− 965	−1.086
70	−1.689	−1.126	−1.267

En traçant les courbes de log k = f(T) pour une composition constante du solvant mixte, et de log k = f(T) pour D = constante nous avons pu calculer, à partir des pentes de ces courbes, les valeurs de ΔE et ΔE_D.

La variation de ces grandeurs avec D est représentée graphiquement par les figures 1 et 2 pour l'hydrolyse acide des esters étudiés par nous, et par les figures 3 et 4 pour l'hydrolyse alcaline.

Les tableaux suivants rassemblent les différences $\Delta E - \Delta E_D = \Delta E_G$ dont les valeurs ont été calculées à partir des courbes précedentes.

Tableau 9

Valeurs de ΔE_G pour l'hydrolyse acide des esters dans l'eau-acétone á 30°.

D_I	F	A	P	D_{II}	F	A	P
25	2.700	2.200	4.200	40	−1.000	− 900	−2.300
30	2.300	900	3.200	50	− 700	−1.300	− 100
35	0	900	0	50	−1.200	−1.500	—
38	—	0	—	70	−1.300	−1.400	—

Tableau 10

Valeurs de ΔE_G pour l'hydrolyse acide des esters dans l'eau-ETOH á 30°.

D_I	F	A	P	D_{II}	F	A	P
25	2.400	2.700	3.200	50	− 300	− 800	− 200
30	2.200	2.100	1.600	60	−2.300	−1.700	−2.300
35	2.600	1.300	300				
40	2.200	2.200	500				
45	0	0	0				

Tableau 11

Valeurs de ΔE_G pour l'hydrolyse alcaline des esters dans l'eau acétone a 30°.

D	A	P	B
40	− 200	− 500	−1.300
50	−1.100	−2.500	−2.600
55	—	—	−2.800
60	−1.700	−3.000	− 700
65	−2.200	—	—
70	−1.800	−1.000	− 200

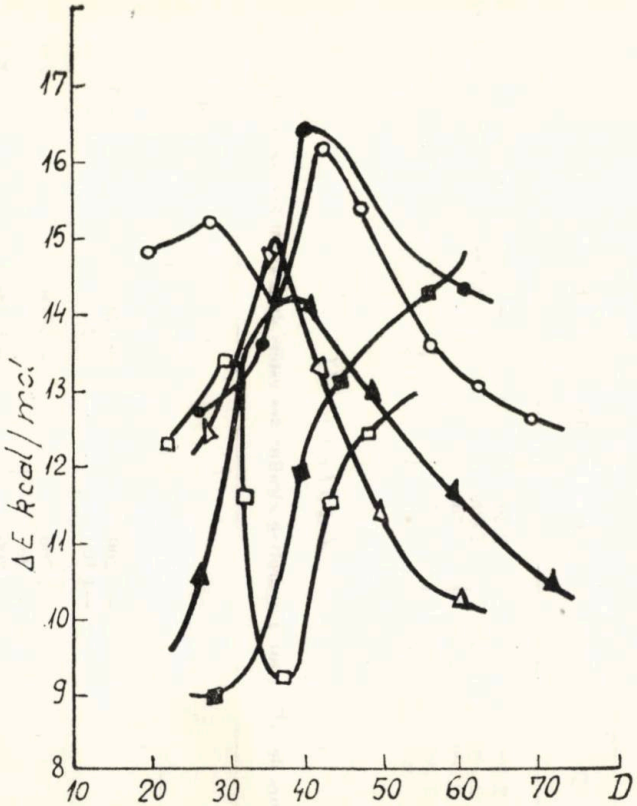


Fig. 1. Variation de ΔE et de ΔE_D en fonction de la constante diélectrique pour l'hydrolyse acide des esters dans l'eau-acétone

○ ΔE, ● ΔE_D — formiate de n-butyle
△ ΔE, ▲ ΔE_D — acétate de n-butyle
□ ΔE, ■ ΔE_D — propionate de n-butyle

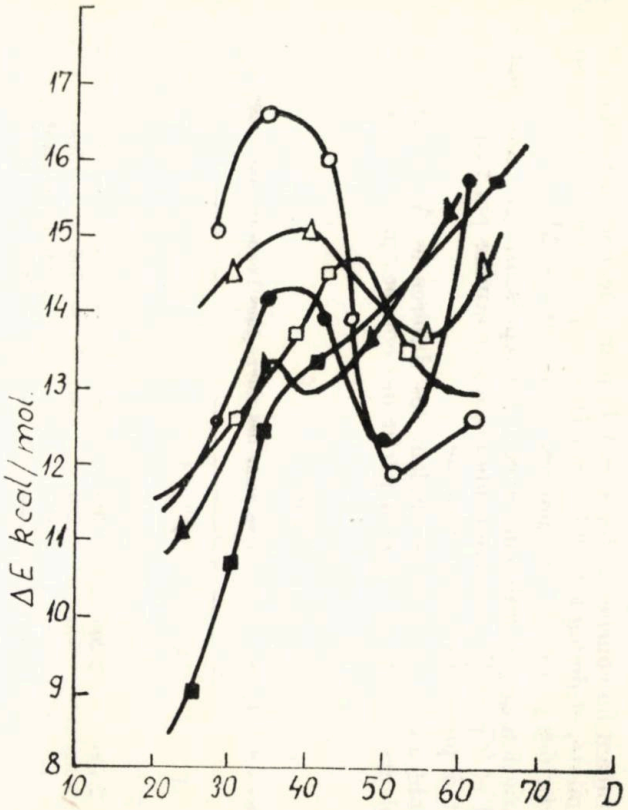


Fig. 2. Variation de ΔE et de ΔE_D en fonction de la constante diélectrique pour l'hydrolyse acide des esters dans l'eau-EtOH

○ △ E, ● △ E_D — formiate de n-butyle
△ △ E, ▲ △ E_D — acétate de n-butyle
□ △ E, ■ △ E_D — propionate de n-butyle

Tableau 12

Valeurs de ΔE_G pour l'hydrolyse alcaline des esters dans l'eau-dioxanne a 30°.

D	A	P	B
25	— 800	—1.200	—1.700
30	—1.100	—2.000	—1.900
35	—1.200	—2.000	—1.900
40	—1.200	—1.500	—1.900
50	—1.500	— 700	— 300
60	—1.700	— 100	—
70	—1.800	—	—

D'apprès l'hypothèse de Wolford, suivant laquelle la constante de vitesse depend seulement de la température et de la constante diélectrique, ΔE_G devrait être égale à ΔE_c.

Cependant, d'après les résultats obtenus par nous $\Delta E_c \neq \Delta E_D$. On doit donc admettre que l'énergie d'activation est influencée aussi par d'autres proprétés du milieu de réaction que celles déjà mentionnées.

Il faut remarquer également que les courbes donnant la variation de ΔE et de ΔE_D en fonction de D de l'hydrolyse acide, des esters étudiés, ont une allure bien différente de celles de l'hydrolyse alcaline.

On doit supposer alors que le milieu de réaction n'agit pas de la même façon sur l'évolution des deux hydrolyses. Il s'ensuit donc que leur mécanisme n'est pas identique.

En effet, les études comparatives de l'hydrolyse acide et alcaline des esters aliphatiques sont d'accord pour admettre que le mécanisme de réaction n'est pas le même dans les deux cas (6,26 et 27).

Nous avons vu plus haut (fig. 1 et 2) que dans l'hydrolyse acide il y a un domaine de constantes diélectriques du solvant pour lequel $\Delta E = \Delta E_D$.

L'égalité des ces grandeurs laisse supposer que, dans ce domaine, la contribution du terme énergetique, attribuée à la constante diélectrique du milieu, est nulle: $\Delta E_c = 0$. Il faut donc admettre que dans ce cas le facteur électrostatique ne joue aucun rôle, et par conséquent il y a d'autres interactions qui se manifestent.

Et, en effet, dans le domaine de constantes diélectriques du système eau-acétone, pour lequel $\Delta E_G = 0$, on a constaté par des mesures de viscosité [28], du coeficient d'autodiffusion [29] et du temps de relaxation des protons [30] l'existence des liaisons hydrogène plus fortes qu'à d'autres constantes diélectriques (concentrations différentes) du même système.

De même, pour le système eau-EtOH, dans les mélanges de constantes diélectriques [45—50] pour lesquels $\Delta E_G = 0$, on a constaté également, par les méthodes suivantes: les chaleurs de mélange [31], les spectres RMN [32] et l'absorption des ultrasons [33] l'existence des liaisons hydrogène assez fortes.

En considérant, d'autre part, l'hydrolyse alcaline des esters dans le solvant eau-acétone, nous avons trouvé qu'il y a un domaine de constantes diélectriques, le même que dans l'hydrolyse acide, pour lequel $\Delta E_G = 0$; l'allure de courbes $\Delta E = f(D)$ étant tout à fait différente. Fig. 3 et 4.

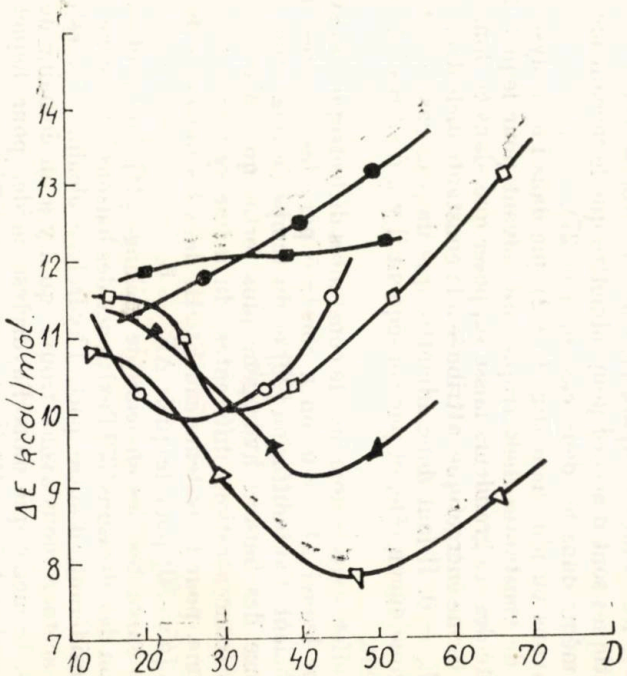


Fig. 3. Variation de $\triangle E$ et de $\triangle E_D$ en fonction de la constante diélectrique pour l'hydrolyse alcaline des esters dans l'eau-acétone.

△ △ E, ▲ △ E_D — acétate de n-butyle
□ △ E, ● △ E_D — propionate de n-butyle
⊙ △ E, ■ △ E_D — butyrate de n-butyle

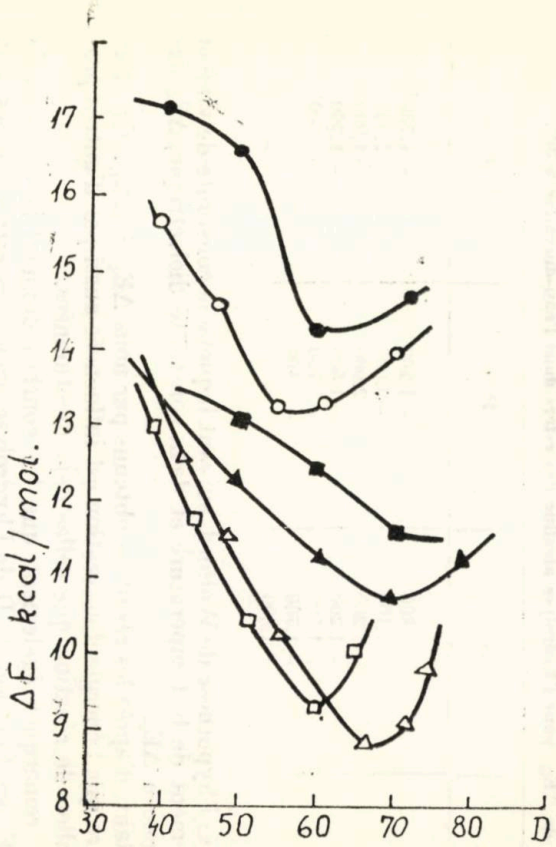


Fig. 4. Variation de $\triangle E$ et de $\triangle E_D$ en fonction de la constante diélectrique pour l'hydrolyse alcaline des esters dans l'eau-dioxanne.

△ △ E, ▲ △ E_D — acétate de n-butyle
□ △ E, ● △ E_D — propionate de n-butyle.
□ △ E, ■ △ E_D — butyrate de n-butyle.

Si l'hydrolyse alcaline a lieu dans le systéme eau-dioxanne, on ne trouve pas un domaine de constantes diélectriques pour lequel ΔE_G soit nulle. Cependant, on constate une diminution de E dans les mélanges ayant des constantes diélectriques inférieures à 20. Il faut donc croire, qu'il y a dans ce cas, une diminution de l'influence de la constante diélectrique sur l'énergie d'activation.

Par des mesures de viscosités /34/, de densités /35/ et de chaleurs de mélange /36/ éffectuées à la même concentration du système eau-dioxanne pour laquelle $D < 20$, d'autres chercheurs ont admis l'existence des liaisons hydrogène plus fortes qu'à d'autres concentrations.

D'après les résultats obtenus par nous il semble que l'énergie d'activation de l'hydrolyse acide et alcaline des esters dans les solvants mixtes est influencée non seulement par la température et la constante diélectrique du milieu, comme l'a affirmé Wolford mais aussi, par les interactions entre les molécules de l'eau et du constituant organique du solvant mixte.

8-III-1972

Chaire de Chimie Physique
Institut Polytechnique

BIBLIOGRAPHIE

[1] J. Murto — Suomen Kemistilehti B *34*, 92 (1761)
[2] E. Tommila — Acta Chem. Scand. *17* (7) 1947 (1963)
[3] E. Tommila — Abnn. Acad. Sci. Fennicae *A II* 139 (1967)
[4] J. E. Quinlau, E. S. Amis — J. Am. Chem. Soc. *77* 4187 (1955)
[5] E. S. Amis, S. Siegel — J. Am. Chem. Soc. *72* 674 (1950)
[6] E. Tommila, A. Hella — Ann. Acad. Sci Fennicae *A II 53* 3 (1954)
[7] W. Cooper — European Polimer Journal *4* 207 (1968)
[8] A. K. Furukawa — J. Polimer. Sci. *5* (12) 3139 (1967)
[9] C. A. Kingsburg — J. Am. Chem. Soc. *87* 5409 (1965)
[10] J. Murto — Ann. Acad. Fennicae A II 117 (1962)
[11] E. Tommila, L. Hämäläienen — Aca Chem. Scand. 17 1985 (1963)
[12] O. Landauer, C. Mateescu, Bul. I.P.B., XXVIII 39 (1966)
[13] G. Costeanu, O. Landauer, C. Mateescu — Rev. Roum. Chim. *14* 845 (1969)
[14] G. Costeanu, O. Landauer, C. Mateescu — Rev. Roum. Chim. *13* 155 (1968)
[15] S. V. Anantakrishnan, R. V. Venkataratnan — J. Ind. Chem. *4* (9) 379 (1966)
[16] S. Winstein, A. H. Fainberg — J. Am. Chem. Soc. *79* (22) 5937 (1957)
]17] G. Costeanu, O. Landauer, C. Mateescu — Bul. Inst. Politehnic Iaşi *1* (1972)
[18] G. Costeanu, C. Mateescu, O. Landauer, — Bul. Inst. Politehnic Iaşi *2* (1972)
[19] R. K. Wolford — J. Phys. Chem. *67* 635 (1963)
[20] G. Akerlöf — J. Am. Chem. Soc. *54* 4125 (1932)
[21] G. Costeanu, O. Landauer — Rev. Roum. Chim. 17 1339 (1972)

[22] G. Costeanu, O. Landauer – Rev. Roum. Chim. 17 1331 (1972)
[23] G. Costeanu, C. Mateescu – Rev. Roum. Chim. 17 95 (1972)
[24] G. Costeanu, C. Mateescu – Rev. Roum. Chim. *16* (12) 1803 (1971)
[25] H. S. Harned, B. B. Owen – „The Physical Chemistry of Electrolytic SolutionsReinhold Publish Ing. Corp. N.Y. Chapman and Hall (T D London Ed. III (1958), p. 713
[26] G. Costeanu, O. Landauer, C. Mateescu – Bul. I.P.B. XXXIII (*2*) 45 (1971)
[27] G. Costeanu, C. Mateescu, O. Landauer – Bul I.P.B. XXXIII (*4*) 39 (1971)
[28] R. J. Frost, W. R. Moore – Trans. Farad. Soc. *62* 1112 (1966)
[29] Yu. I. Neronov, G. M. Drabkin – J. Struct. Chem. *7* 624 (1866)
[30] L. W. Reeves, C. P. Yue – Canad. J. Chem. *48* 3307 (1970)
[31] S. V. Zeter – Piscev. Tehnol. *1* 60 (1968)
[32] J. V. Matyash, V. I. Yashicev – Struct. Chem. *5* 13 (1964)
[33] K. G. Akhmentyanov – Primen. Ultrakust. Issled. Veshestva *21* 90 (1965)
[34] J. Geddeè – J. Am. Chem. Soc. *55* 4832 (1933)
[35] V. S. Griffiths – J. Chem. Soc. 1326 (1952)
[36] J. . Goates, R. J. Sullivan – J. Chem. Phys. *62* 188 (1958)

REACȚIA 3,4-CICLOHEXEN BICICLO [3,3,1] NONAN 9 ONA CU N-BROMSUCCINIMIDA

N. BĂRBULESCU, A. STRATULĂ-CIOBANU, M. CORNEANU și I. SAS

S-a studiat reacția de bromurare a 3,4 ciclohexen biciclo [3, 3, 1] nonan 9 ona cu NBS și s-au stabilit condițiile de obținere a derivatului dibromurat.

S-a urmărit stabilirea structurii compusului prin spectroscopie IR și RMN și s-a pus în evidență reacționabilitatea.

Literatura de specialitate indică numeroasele aplicații pe care le are N-bromsuccinimida *, astfel că în funcție de condițiile experimentale poate servi ca agent de bromurare, dehidrogenare-aromatizare, izomerizare, hidroxilare, epoxidare, etc. (1—12)

Ca agent de bromurare a fost folosită pentru prima oară de Wohl și Ziegler (1)

Karrer și Schmidt (2) efectuează numeroase bromurări în poziție alilică cu NBS în prezență de dibenzoil peroxid, bromurări care în condiții obișnuite ar fi practic imposibile.

Capacitatea mare de bromurare a NBS este determinată de:

— legătura N-Br aproape nepolară (moment de dipol mic (2,10D), care prin rupere homolitică dă un atom de brom (13—15).

— O bună concordanță între distanța CONBr din NBS și distanța C = C în compușii olefinicii și aromatici.

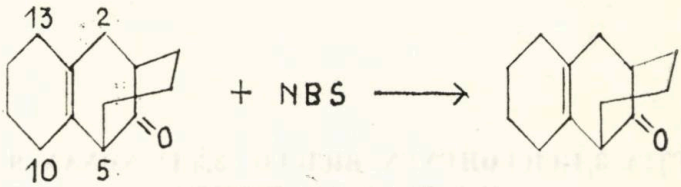
— Similitudinea unghiului de valență $C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown N-Br \end{matrix}$ și $C = C\begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown \end{matrix}$, cît și structura plană a moleculei de NBS, constituie condiții absolut necesare pentru reacțiile de schimb la suprafața rețelei cristaline a NBS.

În cazul bromurării alilice în sistem heterogen (cazul cel mai frecvent), NBS acționează printr-o reacție radicalică de suprafață (4,5). Folosirea NBS ca agent de bromurare la cele mai variate clase și tipuri de substanțe s-a dovedit a fi deosebit de interesantă în special prin ușurința cu care se desfășoară reacția și în unele cazuri prin randamentele ridicate.

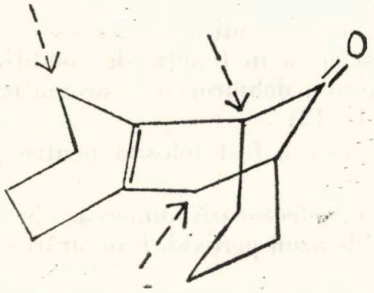
---

* N-Bromsuccinimida = NBS.

Cercetările noastre au urmărit studiul reacţiei de bromurare cu NBS asupra cetonei triciclice — 3,4 ciclohexen biciclo [3,3,1] nonan 9 onă —.



Conform regulilor stabilite de Horner şi Winkelmann (3) (o dublă legătură este capabilă să activeze patru poziţii alilice), poziţiile posibile pentru intrarea bromului sînt: 2,5,10 şi 13 şi în consecinţă din reacţie s-ar obţine un amestec de izomeri.



Datele de literatură (3,5), analiza factorilor sterici cît şi datele experimentale ne conduc la concluzia că se obţine un singur izomer II. Derivatul dibromurat obţinut a fost studiat prin spectrele IR şi RMN.

În spectrul IR al derivatului dibromurat apar o serie de benzi caracteristice faţă de cetona nesaturată; în tabela 1 sînt indicate principalele vibraţii.

Dat fiind prezenţa dublei legături inelul ciclohexenic are o conformaţie semiscaun şi prin urmare, valenţele de la carbonii vecini dublei legături au orientări pseudoaxiale şi respectiv pseudoecuatoriale.

Pentru legătura C-Br în spectrul IR apare o deplasare faţă de frecvenţa tipică cu cca 10 cm ^{1} din cauza dublei legături; de asemenea se constată prezenţa a două frecvenţe caracteristice la 652 şi 675 cm^{-1} atribuite vibraţiilor C-Br pseudoaxiale şi C-Br pseudoecuatoriale.

În figura 1 se dă spectrul de rezonanţă magnetică nucleară a derivatului dibromurat, iar în tabela 2 sînt menţionate semnalele diferitelor tipuri de protoni ai derivatului dibromurat.

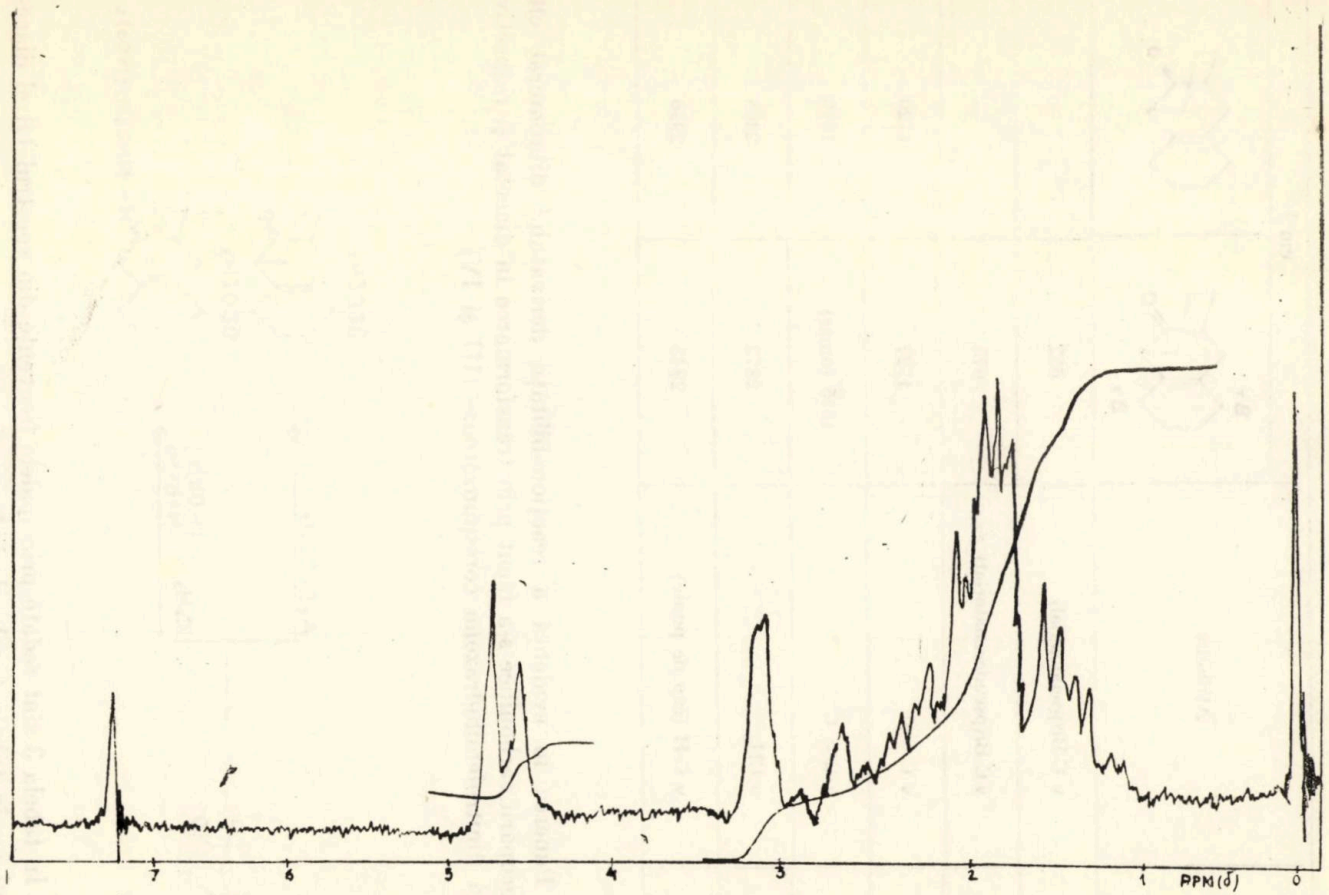
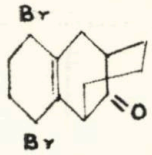
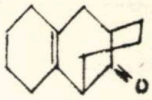
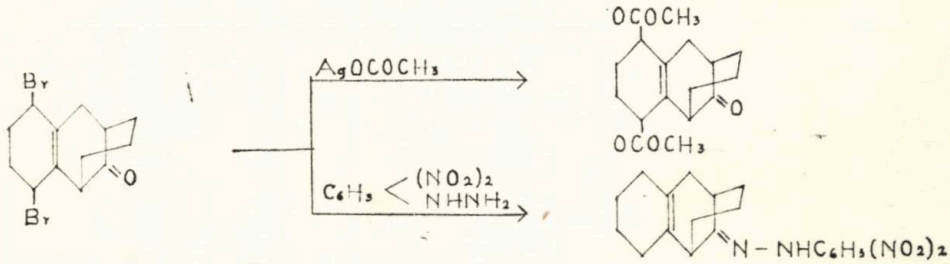


Fig. 1. Spectrul RMN al derivatului dibromurat (soluţie $CDCl_3$, TMS intern)

Tabelul nr. 1

Nr.	Atribuire	cm^{-1} 	
1	ν C-Br(pseudoaxial)	652	—
2	ν C-Br(pseudoecuatorial)	675	—
3	ν C = 0	1727	1720
4	ν C = C	1645 (umăr)	1610
5	ν CH_2	2872	2868
6	ν C-H (cap de punte)	2943	2950

Punerea în evidență a reacționabilității derivatului dibromurat cît și a grupării carbonilice s-a făcut prin transformarea în diacetat și respectiv în 2,4 dinitrofenilhidrazona corespunzătoare (III și IV)



În tabela 3 sînt redate principalele frecvențe din spectrul IR al diacetatului iar în tabela 4 cele ale hidrazonei.

Tabelul nr. 2

Benzile caracteristice în spectrul RMN

Nr.	Atribuirea	Nr. de H	δ ppm
1	grupa CH_2 din poziţia 2	2	1,65-1,45 (dublet)
2	grupările CH_2 din poziţiile 6,7,8,11, 12	10	1,85-2,9 (multiplet)
3	grupările CH din punte poziţia 1 şi 5	2	3,15
4	gruparea CH-Br (din poziţia 10 şi 13)	2	4,68 şi 4,8

Tabelul nr. 3

Nr.	Atribuirea	cm^{-1}
1	ν C = C	1685
2	ν C = O	1735, 1750 umăr
3	ν CH_2	2868
4	ν CH (cap de punte)	2948

Tabelul nr. 4

Nr.	Atribuirea	cm^{-1}
1	ν C-Br pseudoaxial pseudoecuatorial	645 670
2	ν NO_2 sim.	1320, 1340
3	ν NO_2 asim.	1431, 1530
4	ν C = N-NH	1600, 1625
5	ν C-H (cap de punte)	2950
6	ν NH...ONO (legătura de hidrogen intramoleculară	3300-3500 (bandă lată)

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Spectrele IR au fost înregistrate la un spectrofotometru UR 20 Carl Zeiss Jena în soluţie de cloroform (în concentraţie de aproximativ 0,01 M) cît şi în pastilă de KBr(2mg substanţă/800 mg KBr), iar spectrul RMN la un aparat Varian 60.

II. *Obţinerea derivatului dibromurat*

Într-un balon cu fund plat s-a introdus cetonă nesaturată şi cloroform perfect anhidru în raportul molar 1: 4. Treptat s-a adăugat NBS în raport molar faţă de cetonă 2: 1,5.

Reacţia se desfăşoară fără iniţiatori, în prezenţa aerului şi a luminii (1). Deoarece reacţia are loc cu o mare degajare de căldură balonul se introduce într-o baie răcită în jur de 5—10 °. Reacţia este foarte rapidă, sfîrşitul fiind indicat de separarea succinimidei la suprafaţă.

Amestecul de reacţie se răceşte bine, se filtrează succinimida, iar produsul uleios rezultat de culoare brun roşcată se spală cu apă şi se extrage cu eter.

Extratul eteric se usucă pe clorură calciu anhidră. După îndepărtarea cloroformului şi eterului cristalizează prin şedere un produs alb gălbui cu randament 18%. Experimentele efectuate au arătat că scăderea temperaturii favorizează în cazul nostru creşterea randamentului.

Produsul II a fost purificat prin recristalizare din benzen-hexan şi se prezintă sub formă de cristale aciculare sau plăcuţe de culoare alb gălbui cu p.t. 133—134°. Puritatea substanţei s-a pus în evidenţă prin cromatografie în strat subţire pe suport de silicagel, drept eluent folosindu-se un amestec de cloroform şi alcool metilic în proporţie de 97: 3 iar ca revelator vapori de iod.

Prezenţa bromului a fost pusă în evidenţă prin analiză cantitativă, metoda Stepanoff, constatîndu-se că au intrat doi atomi de brom pe moleculă.

Analiza de brom	$C_{13}H_{16}OBr_2$	M = 348	Br%	găsit 46,02
				calculat 45,98

III. *Obţinerea diacetatului*

Într-un balon de 250 ml prevăzut cu refrigerent ascendent şi agitare magnetică se introduc 0,01 moli derivat dibromurat şi 0,02 moli acetat de argint în 150 ml acid acetic.

Amestecul se refluxează la 120° sub agitare timp de două ore.

Precipitatul de bromură de argint care se formează, se filtrează şi se îndepărtează acidul acetic prin distilare.

Uleiul obţinut se spală cu apă, se extrage cu eter, se usucă pe clorură de calciu, se îndepărtează eterul şi apoi se purifică prin distilare. Se prezintă sub forma unei substanţe solide, albă, cu p.t. 42—43°.

IV. Prezenţa grupei carbonil s-a pus în evidenţă prin transformarea derivatului dibromurat cu 2,4 dinitrofenilhidrazină (în raport molar 1 :1 în soluţie alcoolică); fenilhidrazona obţinută se prezintă sub forma unei substanţe solide, de culoare galben portocalie, cu p.t. 143°.

10-VI-1972 **Catedra de Chimie Organică**

BIBLIOGRAFIE

[1] Wohl, A. Ber. dtsch. chem. Ges. *52*, 51, (1919)
Ziegler, K. şi colab. Ann. Chem. Liebigs *551*, 80, (1942)
[2] Karrer, P., Schmidt, E. Helv. Chim. Acta. *29*, 573, (1946)
[3] Horner, W., Winkelmann, H. Angew. Chem. *71*, 349, (1959)
[4] Dauben, J. H., McCoy, L.L. J. Amer. Chem. Soc. *84*, 4863, (1959)
[5] Bloomfield, G. F. J. Chem. Soc. (1944), 114
[6] Fieser, L. F., Rajagoplan, S. J. Amer. Chem. Soc. *72*, 2306, (1950)
71, 3935, (1949)
73, 4501, (1951)
[7] Dupont, G., Dulon, R., Defay, N., Bull. Chim. France. (1949), 310
[8] Barnes, R. J. Amer. Chem. Soc. *70*, 145, (1948)
[9] Kharasch, M. S. J. Org. Chem. *20*, 685, (1955)
[10] Kharasch, M. S., Lambert, F.L., Urry, W.H. J. Org. Chem. *10*, 298, (1945)
[11] Gruss, C. O., Rosenthal, R. J. Amer. Chem. Soc. *77*, 2549, (1953)
[12] Barakat, M. Z., Wahab, Abd. El., El Sadr, M.M. J. Amer. Chem. Soc. *77* ,1670, (1955)
[13] Lumbroso, H. Bull, Soc. Chim. France. (1961), 373
[14] Lumbroso, H., Gasco, L. Bull. Soc. Chim. France. (1951), 823
[15] Tawnes, C. H., Dailey, B. P. J. Chem. Phys. *17*, 782, (1949)

РЕАКЦИЯ 3, 4 ЦИКЛОГЕКСЕН БИЦИКЛО (3, 3, 1) НОНАН 9 ОН С Н.Б.С.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Было изученно реакция бромирования 3, 4 циклогексен бицикло (3, 3,1) нонанон 9 с Н.Б.С. (N.B.S.) и найденны условия получения дибромдеривата.

Строение соединения изученна при И. К. спектоскопическом и Я.М.Р. методе и найденно его реактивность.

LA REACTION DU 3,4-CYCLOHEXENE BICYCLO [3,3,1] NONANE 9 ONE AVEC LA N-BROMESUCCINIMIDE

RÉSUMÉ

On a etudié la réaction de bromination dans la position allylique du 3,4 cyclohexene bicyclo [3,3,1] nonane 9 one avec NBS et on a établi les conditions d'obtention de dibrome dérivé.

La structure et la reactivité de dibrome dérivé a été mise en evidence par des méthodes chimiques et physico-chimiques (IR, RMN).

DETERMINAREA COMPLEXOMETRICĂ A ZINCULUI ŞI CADMIULUI ÎN PREZENŢĂ DE SOLOCROM ALBASTRU ŞI SOLOCROM VIOLET RS CA INDICATORI METALICI

VASILICA CROITORU şi SEVASTIŢA PÎRVULESCU

Coloranţii din clasa solocromilor sînt reactivi ai ionilor metalici bivalenţi, trivalenţi şi tetravalenţi cu care formează compuşi chelaţi coloraţi, fapt pentru care pot fi utilizaţi ca indicatori în titrările complexonometrice.

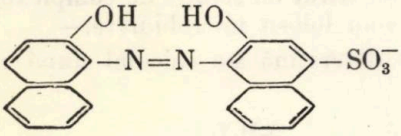
În prezenta lucrare se propun ca indicatori, pentru sesizarea punctului final la titrarea complexonometrică a ionilor de zinc şi cadmiu, doi derivaţi azoici din clasa solocromilor şi anume: solocrom albastru închis şi solocrom violet RS.

Utilizarea complexonilor ca reactivi analitici a permis elaborarea unui număr considerabil de lucrări, ce au dat posibilitatea determinărilor volumetrice a numeroşi ioni. Exactitatea titrărilor complexonometrice depinde, pe de o parte de stabilitatea complexonaţilor formaţi, iar pe de altă parte de găsirea unei modalităţi de indicare cît mai precisă a punctului de echivalenţă.

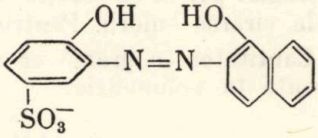
Indicatorii metalici au adus mari servicii analizei volumetrice bazată pe reacţii cu formare de complecşi, deoarece de la introducerea lor, aceste metode şi-au extins foarte mult domeniul de aplicabilitate.

Metodele complexonometrice sînt permanent îmbunătăţite, mai ales prin introducerea de noi indicatori metalocromici. Două dintre cele mai importante proprietăţi care se iau în considerare la propunerea unor asemenea indicatori sînt selectivitatea şi sensibilitatea lor.

Pornind de la aceste criterii de selecţie, în lucrarea pe care o prezentăm, se propun ca indicatori metalici la titrarea cu EDTA a ionilor de zinc şi cadmiu, solocrom albastru închis (sarea de sodiu a acidului 3-hidroxi-4-/2-hidroxi-1-naftilazo/-1-naftalen sulfuric) (I) şi solocrom violet RS sarea de sodiu a acidului 1-fenol-4-sulfonic-azo-2-hidroxinaftil (II), ce au următoarele formule:



(I)



(II)

Au fost studiate pînă în prezent reacțiile de culoare, cu solocrom albastru închis, ale ionilor de: titan/1/, zirconiu/2/, molibden/3/ și galiu /4/, iar cu solocrom violet RS ale ionilor de : molibden /5/, zirconiu /6,7/, crom /8/, galiu /9/, aluminiu /10/ indiu /11/, uraniu /12/, zinc și cadmiu /13/.

Din studiile întreprinse asupra stabilității complecșilor care se obțin între acești doi coloranți azoici și cationii Zn^{2+} și Cd^{2+} reese că stabilitatea lor este mai mică de cît a complexonaților acestor elemente cu sarea disodică a acidului etilendiamino-tetraacetic, ceea ce ne-a determinat să încercăm posibilitatea lor de aplicare ca indicatori de cationi la titrarea zincului și cadmiului cu EDTA.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Au fost utilizate soluții de clorură de zinc (p.a) Merck și de clorură de cadmiu (p.a) J.D. Riedel-Berlin care au titrul: $6,45.10^{-5}$ g Zn^{2+}/cm^3 și respectiv $1,12.10^{-4}$ g Cd^{2+}/cm^3. Titrantul (complexonul III) a avut următoarele concentrații 1.10^{-2}M, 5.10^{-3}M și 1.10^{-3}M. Indicatorii (eriocrom negru T, solocrom închis și solocrom violet) s-au folosit în stare solidă, în amestec de 1 parte indicator la 500 părți clorură de sodiu.

Pentru a stabili cele mai bune condiții de lucru am trecut la cercetarea diverșilor parametri care ar putea să influențeze developarea netă a punctului final al titrării. Astfel, s-au analizat influența temperaturii, a concentrației în indicator, a pH-ului, precum și a limitei de diluare, pentru care indicatorul sesizează satisfăcător sfîrșitul titrării. Am constatat că variația temperaturii are un efect neglijabil și se pot obține rezultate bune dacă se lucrează la temperatura camerii, utilizînd aproximativ 0,2 g amestec la care corespund 0,4 mg indicator.—

Influența pH-ului. Soluțiile ce conțin ionii analizați au fost aduși la diferite valori de pH, stabilindu-se domeniul optim de pH pentru care se obțin rezultate reproductibile cu un viraj clar. Pentru ambii indicatori intervalul de pH adecvat este situat între valorile de pH 8—10. Se realizează pH-ul de lucru prin adăugare la soluția de analizat a circa $3cm^3$ soluție tampon amoniac-clorură de amoniu (pH = 10). În acest caz virajul se observă ușor. Schimbarea culorii are loc de la roz la albastru pentru indicatorul solocrom albastru și de la roz la albastru violet cînd se utilizează violet RS.

MODUL DE LUCRU

S-au luat diferite volume, din soluția ce s-a analizat, de concentrație cunoscută, în pahare de titrare. După diluarea probei s-a adăugat indicator și s-a reglat pH-ul cu soluție tampon. S-a titrat cu soluție de complexon III, pînă la virarea culorii. Pentru titrare s-au folosit microbiurete.—

Cantitatea în grame de ion ce se determină s-a calculat după relația cunoscută în volumetrie:

$$\text{g substanță analizată} = \frac{A.M.V.}{1000}$$

în care: A este masa atomică a elementului ce se detrmină,

M — molaritatea soluţiei,

V — volumul soluţiei de complexon utilizat, în cm^3.

În tabelele care urmează sînt trecute o parte dintre rezultatele obţinute. Pentru a controla exactitatea rezultatelor s-a folosit metoda determinării complexonometrice a zincului şi cadmiului cu ericrom negru T.—

Tabelul nr. 1

Determinarea complexonometrică a zincului cu EDTA utilizînd ca indicator ericrom negru T

Zn^{2+} luat g	Volum EDTA cm^3	Zn^{2+} găsit g	Diferenţa g	Eroare procentaluă
	$1.10^{-2}M$			
0,00323	5	0,00327	+0,00004	1,24
0,00258	4,04	0,00264	+0,00006	2,32
0,00194	3	0,00196	+0,00002	1,02
0,00129	2	0,00131	+0,00002	1,56
	$5.10^{-3}M$			
0,000968	3,00	0,000981	+0,000013	1,34
0,000645	1,95	0,000638	—0,000007	1,08
0,000484	1,50	0,000494	+0,000010	2,07
	1.10^{-3}			
0,000323	5,1	0,000334	+0,000011	3,40
0,000258	4,06	0,000266	+0,000008	3,10
0,000194	3	0,000196	+0,000002	1,02
0,000129	2	0,000131	+0,000002	1,53

Tabelul nr. 2

Determinarea complexonometrică a zincului cu EDTA utilizînd ca indicator solocrom albastru închis.

Zn^{2+} luat g	Volum EDTA cm^3	Zn^{2+} găsit g	Diferenţa g	Eroare procentuală
	$1.10^{-2}M$			
0,00323	4,96	0,00324	+0,00001	0,31
0,00258	3,97	0,00260	+0,00002	0,80
0,00194	3,00	0,00196	+0,00002	1,55
0,00129	1,98	0,00129	+0,00000	0,00
	$5.10^{-3}M$			
0,000968	2,98	0,000974	+0,000006	0,62
0,000645	1,97	0,000644	—0,000001	0,16
0,000484	1,46	0,000477	—0,000007	1,48
	$1.10^{-3}M$			
0,000323	4,97	0,000325	+0,000002	0,62
0,000258	3,99	0,000261	+0,000003	1,17
0,000194	2,98	0,000195	+0,000001	0,52
0,000129	1,97	0,000129	+0,000000	0,00

Tabelul nr. 3

Determinarea complexonometrică a zincului cu EDTA utilizînd ca indicator soloerom violet RS

Zn^{2+} luat g	Volum EDTA cm^3	Zn^{2+} găsit g	Diferență g	Eroare procentuală
	1.10^{-2}M			
0,00323	4,97	0,00325	+0,00002	0,61
0,00258	3,95	0,00258	+0,00000	0,00
0,00194	2,98	0,00195	0,00001	0,52
0,00129	1,99	0,00130	+0,00001	0,77
	5.10^{-3}M			
0,000968	2,99	0,000977	+0,00009	0,93
0,000645	1,98	0,000647	+0,00002	0,31
0,000484	1,49	0,000487	+0,00003	0,62
	1.10^{-3}M			
0,000323	4,96	0,000324	+0,00001	0,31
0,000258	3,98	0,000260	+0,00002	0,78
0,000194	2,97	0,000194	+0,00000	0,00
0,000129	1,98	0,000129	0,00000	0,00

Tabelul nr. 4

Determinarea complexonometrică a cadmiului cu EDTA utilizînd ca indicator erioerom negru T

Cd^{+2} luat g	Volum EDTA cm^3	Cd^{+2} găsit g	Diferență g	Eroare procentuală
	1.10^{-2}M			
0,00560	5,08	0,00571	+0,00011	1,96
0,00448	4,06	0,00456	+0,00001	1,80
0,00336	3,03	0,00341	+0,00058	1,50
0,00224	2,03	0,00228	+0,00004	1,79
	5.10^{-3}M			
0,00168	3,02	0,00170	+0,00002	1,20
0,00112	2,03	0,00114	+0,00002	1,78
0,00084	1,54	0,00087	+0,00003	3,57
	1.10^{-3}M			
0,000560	5,05	0,000568	+0,000008	1,43
0,000448	4,05	0,000455	+0,000007	1,58
0,000336	3,01	0,000338	+0,000002	0,60
0,000224	2,03	0,000228	+0,000003	1,80

Tabelul nr. 5

Determinarea complexonometrică a cadmiului cu EDTA utilizînd ca indicator solocrom albastru închis

Cd^{2+} luat g	Volum EDTA cm^3 $1 \cdot 10^{-2}M$	Cd^{2+} găsit g	Diferenţă g	Eroare procentuală
0,00560	5,04	0,00566	+0,00006	1,07
0,00448	4,03	0,00453	+0,00005	1,12
0,00336	3,01	0,00338	+0,00002	0,60
0,00224	2,02	0,00227	+0,00003	1,34
	$5 \cdot 10^{-3}M$			
0,00168	3,03	0,00170	+0,00002	1,19
0,00112	2,01	0,00113	+0,00001	0,90
0,00084	1,52	0,00085	+0,00001	1,19
	$1 \cdot 10^{-3}M$			
0,000560	5	0,000562	+0,000002	0,36
0,000448	4,01	0,000451	+0,000003	0,67
0,000336	3,02	0,000339	+0,000003	0,90
0,000224	2	0,000225	+0,000001	0,45

Tabelul nr. 6

Determinarea complexonometrică a cadmiului cu EDTA utilizînd ca indicator solocrom violet RS

Cd^{2+} luat g	Volum EDTA cm^3	Cd^{2+} găsit g	Diferenţă g	Eroare procentuală
	$1 \cdot 10^{-2}$ M			
0,00560	5,05	0,00568	+0,00008	1,43
0,00448	4,02	0,00452	+0,00004	0,89
0,00336	3,04	0,00342	+0,00006	1,79
0,00224	2,02	0,00247	+0,00003	1,34
	$5 \cdot 10^{-3}M$			
0,00168	3,04	0,00171	+0,00003	1,79
0,00112	2,03	0,00114	+0,00002	1,78
0,00084	1,52	0,00085	+0,00001	1,19
	$1 \cdot 10^{-3}M$			
0,000560	5,03	0,000566	+0,000006	1,09
0,000448	4,04	0,000454	+0,000006	1,34
0,000336	3,02	0,000339	+0,000003	0,89
0,000224	2,02	0,000227	+0,000003	1,34

CONCLUZII

Examinînd rezultatele prezentate în tabelele de mai sus se pot face următoarele aprecieri:

— Utilizarea, ca indicatori complexonometrici la titrarea ionilor de zinc şi cadmiu, a solocrom albastru închis şi colocrom violet RS permite determinarea volumetrică a acestor ioni.—

— Indicatorii propuşi prezintă unele avantaje în plus faţă de eriocrom negru T (cel mai utilizat indicator metalic). Sensibilitatea reacţiilor

cu cei doi ioni este mai mare; de unde rezultă şi o eroare mai mică la determinarea lor. De remarcat faptul că odată cu micşorarea concentraţiei creşte exactitatea determinării, cele mai bune rezultate s-au obţinut la concentraţii 10^{-3}M. Sesizarea schimbării culorii în condiţiile de lucru (pH = 10) se face cu uşurinţă mai ales în cazul indicatorului solocrom albastru închis.

— Au fost determinate cantităţi de zinc cuprinse între $1,29.10^{-4}$ — — $3,23,10^{-3}$g şi cantităţi de cadmiu între limitele $2,24.10^{-4}$ — $5,60.10^{-3}$g.—

1 iulie 1972 **Catedra de Chimie Analitică**

BIBLIOGRAFIE

[1] J. Korkish, Microchim Acta, 16 (1962)
[2] J. Korkish, Z. And. Chem., *182*, 253 (1961)
[3] J. Korkish, Microchim. Acta. 564 (1961)
[4] A. P. Joshi şi K. N. Munski, Chim. And. *51*, 4, 182 (1969)
[5] J. Korkisch şi M. Osman, Z. And. Chem. *171*, 349 (1959)
[6] J. Korkish şi M. Osman, Z. And. Chem. *171*, 107 (1959)
[7] M. I. Korenman, .R. F. Sheyanova şi M. Z. Gureva, Khim. Technol. 2, 292, (1966)
[8] D. .R Bentley şi P. J. Elder, J. Soc. Dyers, Colouristes *72*, 332, 1956
[9] V. Croitoru şi G. Nicolae, Rev. de Chimie Analitică 3, 155 (1971)
[10] Grigore Popa, M. Pleniceanu şi V. Croitoru, Anal. Univ. Bucureşti, 2, 67 (1970)
[11] Grigore Popa, V. Croitoru, Lucr. celei de a III-a Conferinţe Naţionale de Chimie Analitică 3, 65 (1971)
[12] Grigore Popa, L. Vlădescu, V. Croitoru, Anal. Univ. Buc., 1, 109 (1971)
[13] V. Croitoru, A. Deac şi V. Pîrlog, Anal. Univ. Bucureşti. XXI, (2) (1972)

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА И КАДМИЯ В ПРИСУСТВИИ ТЕМНО СИНЕГО СОЛОКРОМА И ТЕМНО ФИОЛЕТОВОГО СОЛОКРОМА РС КАК МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ УКАЗАТЕЛИ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе предлагаются — в качестве комплексонометрических указателей — темно синий Солокром и фиолетовый Солокром РС, для определения ионов цинка (II) и кадмия (II) с ЕДТА.

Были установлены рабочие условия и определены количества цинка в пределах $1,29.10^{-4}$ — $3,23.10^{-3}$ и количества кадмия в пределах $2,24.10^{-4}$ — $5,60.10^{-3}$ г.

LA DÉTERMINATION COMPLÉXOMÉTRIQUE DES IONS Zn (II) ET Cd (II), EN PRESENCE DE SOLOCHROM DARK BLUE ET SOLOCHROM VIOLET RS COMME INDICATEURS MÉTALIQUES

RÉSUMÉ

Dans le présent travail on propose comme indicateurs compléxonométrique, solochrom dark blue et solochrom violet RS, pour la détermination des ions: Zn (II) et Cd(II) avec l'EDTA.

On a établi ensuite les conditions pour le dosage et ont été déterminé des quantités de zincum entre les limites $1,29 \cdot 10^{-4}$ — $3,23 \cdot 10^{-3}$ g et des quantités de cadmium entre les limites $2,24 \cdot 10^{-4}$ — $5,60 \cdot 10^{-3}$ g.

L'UTILISATION DE α —, β — ET γ — PICOLINES POUR LE DOSAGE DU Pd (II)

D. CAMBOLI, NELI DEMIAN et CARMEN AMBRUŞ

On propose une méthode rapide et sensible pour le dosage du Pd(II), en utilisant les picolines, qui forment avec cet ion métallique des combinaisons complexes thiocyaniques stables.

Dans une série de travaux (1—10) sont décrites des méthodes de dosage gravimétriques des plusieurs ions métalliques bivalents qui peuvent former des combinaisons complexes thiocyaniques avec la pyridine et d'autres amines.

Parmi les combinaisons complexes du Pd(II) que nous avons synthétisées et étudiées, on a obtenu (11) les diammines correspondant à la formule [Pd $pic_2(SCN)_2$], dans laquelle *pic* représente α —, β — ou γ — picoline. Ces combinaisons se présentent sous forme de précipités jaunes microcristallins, stables et très peu solubles dans l'eau.

Dans la note présente on propose une méthode de dosage du Pd(II) en précipitant cet ion sous forme de diammines mentionnees.

DESCRIPTION DU PROCÉDÉ

Dans des solutions faiblement acides de $PdCl_2$, dont les concentrations varient entre 0,09 et 0,005 M, on ajoute goutte-à-goutte des solutions aqueses (33%) des picolines. On constate l'apparition des précipités jaunâtres qui se dissolvent dans un excès de l'amine, quand la solution se décolore. En introduisant dans la solution 0,1—0,2 g KSCN ou NH_4SCN cristallisés, on obtient les précipités jaunes microcristallins de [Pd $pic_2(SCN)_2$]. On laisse en repos dix minutes, on filtre sur une trompe à vide en utilisant un creuset G4, on lave 5—6 fois à l'eau, on sèche dans un exsiccateur à vide et on pèse.

Le facteur de transformation est F = 0,26008.

Les résultats des dosages sont présentés dans le Tableau 1

Tableau 1

Solution ml	Pd $pic_2(SCN)_2$ g	Pd dans la solution, g	Pd determiné g	Difference mg
		$[Pd\alpha\text{-}pic_4(SCN)_2]$		
10	0,1914	0,05	0,0498	−0,2
10	0,1910	0,05	0,0497	−0,3
8	0,1530	0,04	0,0398	−0,2
8	0,1532	0,04	0,0399	−0,1
5	0,0955	0,025	0,0248	−0,2
		$[Pd\beta\text{-}pic_2(SCN)_2]$		
10	0,1919	0,05	0,0500	—
10	0,1914	0,05	0,0498	−0,2
8	0,1532	0,04	0,0399	−0,1
8	0,1530	0,04	0,0398	−0,2
5	0,0958	0,025	0,0249	−0,1
		$[Pd\gamma\text{-}pic_2(SCN)_2]$		
10	0,1916	0,05	0,0499	−0,1
10	0,1919	0,05	0,0500	—
8	0,1530	0,04	0,0398	−0,2
8	0,1532	0,04	0,0399	−0,1
5	0,0957	0,025	0,0249	−0,1

OBSERVATION

Avant d'ajouter l'amine, on dilue les solutions avec de l'eau jusqu'à un volume quintuple.

Dans les combinaisons complexes utilisées, la tenue du palladium est de 26,08%, donc la méthode présent une précision avancée Toutefois, la méthode est rapide, la durée moyenne d'un dosage étant de 35—45 min.

Le Laboratoire de Chimie Générale de l'Institut Polytechnique de Bucarest

4-VII-1972

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] G. Spacu, Bul. Soc. Ştiinţe Cluj, *1*, 352 (1922).
[2] G. Spacu, Bul. Soc. Ştiinţe Cluj, *1*, 288 (1922).
[3] G. Spacu, Bul. Soc. Ştiinţe Cluj, *1*, 314 (1922).
[4] G. Spacu, J. Dick, Z. anal. Chem., *71*, 97 (1927).
[5] G. Spacu, J. Dick, Z. anal. Chem., *71*, 185 (1927).
[6] G. Spacu, J. Dick, Z. anal. Chem., *71*, 442 (1927).
[7] G. Spacu, El Antonescu, Studii şi cercetări de chimie, *3*, (3—4), 161 (1955).
[8] P. Spacu, El. Antonescu, Analele Univ. C. I. Parhon, *11*, 131 (1956).
[9] J. Dick, Studii şi cercetări ştiinţifice Timişoara, 1—2, *48* (1957).
[10] I. Dema, V. Voicu, Studii şi cercetări de chimie, *8*, *2*, 311 (1960).
[11] P. Spacu, D. Camboli, Anal. Univ. Buc., XIII *2*, 117 (1964)

CONTRIBUȚII LA CHIMIA COORDINATIVĂ A NICHELULUI ÎN TREPTE SUPERIOARE DE VALENȚĂ

CONSTANȚA GHEORGHIU, ARIANA NICOLAESCU-ANTONIU
LUMINIȚA PĂUNESCU

Lucrarea prezintă combinații complexe ale Ni(III) cu derivați de biguanidină de forma: $[Ni(RBig)_2Cl_2]$ (OH) unde RBig: fenilbiguanidină, clorfenilbiguanidină, tolilbiguanidină și paludrina. Menționăm că s-au obținut compuși ai Ni(III) cu derivați de biguanidină prin oxidare cu $NaClO_2$ în dimetilformamidă.

Compușii obținuți°au fost caracterizați prin metode chimice și fizico-chimice.

INTRODUCERE

În literatura de specialitate sînt menționați un număr relativ redus de compuși ai nichelului în trepte superioare de valențe (1—7) cu diverși liganzi. Pentru obținerea compușilor respectivi s-au folosit agenți de oxidare variați în diverse medii de reacție.

Astfel, în soluția apoasă de NaOH, s-a oxidat cu aer o suspensie de o-aminotiofenolat de Ni(II), care după W. Hiever și R. Brück (8) conduce la $[C_6H_4(NH_2)S]_2$ NiO_2 Ni $[S(NH_2)_2C_6H_4]_2$. Tot cu aer s-a oxidat derivatul nichelului (II) al $B_9C_2H_{11}{}^{2-}$, la forma trivalentă ca sare de tetrametilamoniu.

Altă categorie de oxidanți o constituie halogenii. Oxidarea cu halogeni se poate face atît în soluție (apoasă sau neapoasă) cît și în suspensie sau în stare solidă. Astfel sărurile de tipul: K_2NiF_6 și K_3NiF_6, au fost preparate prin trecerea unui curent de fluor peste un amestec de KCl și $NiCl_2$ la temperatură și presiune ridicată. Aceiași compuși se pot obține și prin oxidarea anodică a nichelului metalic în soluție de HF.

V. Babaeva (9) și colaboratorii au obținut compuși de forma $NiEn_2X_3$ prin trecerea clorului peste soluția saturată de $NiEn_2X_2$ în etanol.

Mai sînt menționați în literatură ca agenți de oxidare, halogenurile de nitrozil utilizate la obținerea compușilor de forma $[NiX_3(PR_3)_2]$ (10).

Deasemenea, acidul azotic a fost utilizat la prepararea unor compuși ai Ni(III) cu tetramine ciclice (11).

Pe lîngă agenții chimici, sînt menționate în literatură și metode fizico-chimice de oxidare. De exemplu, în sintetizarea unor complexi aminociclici ai Ni(III) s-a condus oxidarea prin electroliză la potențial constant (12). Tot

prin oxidare electrochimică a fost obţinut cationul $[Ni^{III}(TPP)]^{3+}$, procesul fiind studiat prin voltametrie ciclică şi potenţial culometric controlat (13).

Noi (14, 15) am anunţat anterior primele date cu privire la formarea combinaţiilor complexe ale Ni(III) cu paludrina, folosind oxidarea cu $NaClO_2$ în mediu de etanol absolut. În continuarea acestor preocupări, în nota de faţă aducem unele contribuţii la chimia coordinativă a Ni(III) folosind pe lîngă paludrină şi alţi derivaţi substituiţi ai biguanidinei, cu care am putut obţine compuşi de tip dichelat de forma: $[Ni(RBig)_2Cl_2](OH)$.

În vederea caracterizării compuşilor obţinuţi s-au folosit metode chimice, reduceri cu diverşi agenţi reducători, încercări de oxidare la Ni(IV) cît şi metode fizico-chimice (reduceri polarografice, măsurători de contuctivitate, spectre de reflexie în vizibil şi u.v., spectre IR, măsurători magnetice).

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Din datele experimentale, reiese tendinţa Ni(III) de a forma cu derivaţii de biguanidină menţionaţi compuşi de forma $[Ni(RBig)_2Cl_2](OH)$.

Datele analitice (tabela 1) permit formularea indicată mai sus.

Tabela nr. 1

Date analitice

Compusul	Ni%		N%		Cl%	
	Calc.	Găsit	Calc.	Găsit	Calc.	Găsit
$[Ni(Phen\ Big)_2Cl_2](OH)$	11,70	11,40	27,90	28,10	14,10	14,25
$[Ni(ClPhBig)_2Cl_2](OH)$	10,30	10,15	24,58	24,70	12,40	12,60
$[Ni(TolilBig)_2Cl_2](OH)$	11,10	10,90	26,50	26,52	13,40	13,70
$[Ni(pald)_2Cl_2](OH)$	8,54	8,70	20,40	20,10	10,30	10,50

Compuşii se prezintă sub forma de pulberi cristaline de culoare brună, foarte stabili în timp atît în soluţie cît şi în stare solidă, iar termic stabili pînă la 130°C. Sînt greu solubili în apă, acetonă, dioxan, benzen, tetraclorură de carbon, parţial solubili în alcool etilic, metil-etil-cetonă şi total solubili în dimetilformamamidă şi dimetilsulfoxid.

Toţi aceşti compuşi prezintă un caracter alcalin, care a fost pus în evidenţă prin titrări conductometrice.

Cationii de forma $[Ni(RBig)_2Cl_2]^+$ sînt stabili în solvenţi neapoşi şi pot fi scoşi din soluţie sub formă de compuşi greu solubili folosind anionii: Br^-, N_3^-, CNS^-, CNO^-, $SeCN^-$, ClO_4^-, $[Cr(SCN)_6]^{3-}$, $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]^-$.

Menţionăm faptul, că soluţiile alcoolice ale acestor compuşi, în prezenţa diverşilor agenţi reducători ca: NaH_2PO_2, $SnCl_2$, $N_2H_4.HCl$, se decolorează de la brun la galben. În prezenţa KBH_4 se separă un produs de culoare brun-cenuşie. Caracterul oxidant al pulberilor obţinute s-a pus în evidenţă

şi prin acţiunea lor asupra iodurii de potasiu în mediu acid, cînd se eliberează iod. În general, se constată că dacă se foloseşte un reducător slab sau în cantitate mică se obţin probabil compuşi ai Ni(II), pe cînd în cazul folosirii unor reducători puternici sau în exces se obţin pulberi alb-gălbui care ridică problema unor compuşi cu legătură metal-metal, cît şi formarea unor compuşi ai nichelului în trepte inferioare de valenţă.

Datele analitice corelate cu unele proprietăţi chimice ale acestor compuşi ne îndreptăţesc să considerăm că pulberile brune conţin nichel în treaptă superioară de valenţă cu următoarea formulare: $[Ni(RBig)_2Cl_2](OH)$. Această formulare este susţinută de măsurătorile fizico-chimice efectuate.

Astfel, determinările de conductivitate efectuate asupra compuşilor (Tabela 2) dau valori corespunzătoare electroliţilor de tip 1 : 1, ceea ce confirmă formularea dată de noi.

Urmărind polarografic reducerea Ni(III) la Ni(II), polarograma indică o singură treaptă de reducere, conform sistemului reversibil în DMF:

$$[Ni(RBig)_2)Cl_2]^+ \rightleftarrows [Ni(RBig)_2Cl_2] + le^-$$

Tabela nr. 2

Conductivităţile molare

Compusul	χ_{mol} ($ohm^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$)
$[Ni(PhenBig)_2Cl_2](OH)$	90
$[Ni(Cl\text{-}PhBig)_2Cl_2(OH)$	84
$[Ni(TolilBig)_2Cl_2](OH)$	82
$[Ni(pald)_2Cl_2](OH)$	100

Urmărind spectrele de reflexie între 220 şi 1200 nm, se constată o variaţie continuă, caracteristică complexilor de metale tranziţionale în trepte superioare de valenţă; apare un maxim în u.v. la aproximativ 265 mm — bandă proprie liganzilor aril-derivaţi de biguanidină — care suferă doar o mică deplasare în urma coordonării. Este de remarcat deasemenea că banda caracteristică complexului de nichel (II) de la 420—430 mm dispare.

Din spectrele IR se constată prezenţa tuturor benzilor liganzilor, ceea ce dovedeşte că aceştia nu sînt afectaţi de procesul de oxidare a metalului. De menţionat că apar mici deplasări (5—25 cm^{-1}) în urma efectului de coordinare.

Determinările de suusceptibilitate magnetică dau pentru toţi compuşii de forma $[Ni(RBig)_2Cl_2](OH)$, obţinuţi de noi, valori ale momentelor magnetice cuprinse între 1,6—1,8 MB, dovedind starea d^7 a Ni(III) în toţi aceşti compuşi. Aceste valori sînt net diferite de momentele care au fost obţinute pentru compuşii corespunzători de Ni(II) de forma: $[Ni(RBig)_2Cl_2]$.

Sînt în curs de efectuare spectrele RES ale compuşilor de Ni(III) care ne vor permite să facem unele aprecieri asupra gradului de covalenţă în compuşii $[Ni(RBig)_2Cl_2](OH)$.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Prepararea compuşilor.

La soluţii concentrate în DMF de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ şi clorhidraţi ai derivaţilor de biguanidină în raport molar de 1:2 se adaugă cu grijă la cald (cca 40°C) $NaClO_2$ solid, pH-ul soluţiei se menţine între 8—8,5 cu soluţii concentrate de KOH în etanol absolut. Soluţia roşie portocalie obţinută iniţial se colorează în brun. După răcire, se filtrează pentru îndepărtarea KCl formate şi apoi se tratează cu eter absolut în exces (50:1) de 2—3 ori, cînd se separă sub agitare puternică la ghiaţă cristale brune. Se filtrează, se spală cu foarte puţină apă, apoi cu eter şi se usucă la vid pe P_4O_{10}. În sintetizarea compuşilor s-au folosit următoarele materiale: $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ p.a. Merck; N^1 — fenilbiguanidina (PhBig) ($C_8H_{10}N_5$), N^1 — p-clorfenilbiguanidina (Cl-PhBig) ($C_8H_{11}N_5Cl$); N^1-o-tolilbiguanidina (Tolil Big) ($C_9H_{13}N_5$) şi N^1 — p-clorfenil-N^5-izopropil biguanidina (Pald) ($C_{11}H_{16}N_5Cl$).

Ca solvent s-a folosit etanol absolut şi dimetilformamidă (DMF) anhidrizată pe site moleculare.

Pentru extracţie s-a folosit eter etilic absolut.

Determinările de susceptibilitate magnetică: măsurătorile magnetice au fost făcute după metoda Gouy, folosind ca substanţe standard tetracianocobaltiatul (II) de mercur (II). Momentele magnetice efective au fost calculate după relaţia:

$$\mu_{eff} = 2{,}84 \sqrt{X_M \cdot T}$$

Determinările de conductivitate molară s-au efectuat cu ajutorul unui conductometru tip OK 102/1 Radelkis cu domeniul de măsurare între 0,1 μs — 0,5 s.

Reducerile polarografice au fost efectuate cu un polarograf tip LP 60 folosind soluţii în DMF.

Măsurătorile spectrofotometrice: spectrele de reflexie au fost efectuate cu spectrofotometrul universal VSU în regiunea 220—1200 mm, folosind pastile diluate cu MgO.

17-V-1972

Catedra de Chimie Anorganică

BIBLIOGRAFIE

[1] R. S. Nyholm: J. Chem. Soc. (London) 2061 (1950)
[2] R. S. Nyholm: J. Chem. Soc. (London) 2602 (1951)
[3] G. Wilkinson, P. L. Pauson şi A. F. Cotton: J. Amer. Chem. Soc. *76*, 1970 (1954)
[4] C. E. Wymore şi I. C. Bailar: J. Inorg. Nucl. Chem. *14*, 42 (1960)
[5] M. Simek: Collection Czech. Chem. Commun. *27*, 220, 337 (1962)
[6] E. I. Stiefel, J. H. Waters, E. Billigand şi H. B. Gray: J. Amer. Chem. Soc. *87*, 3016 (1965)
[7] L. F. Warren şi M. F. Hawthorne: J. Amer. Chem. Soc. *89*, 470 (1967)
[8] W. Hieber şi R. Brück: Z. Anorg. Allgem. Chem. *269*, 13, (1952)
[9] V. Babaeva, J. B. Baranovski, G. G. Afanasieva, Zh. Neorg. Kim. *X* (5) 1268 (1965)

[10] K. A. Jensen, B. Nygaard, C. Th. Pederson: Acta Chim. Scand. *17*, 1126 (1963)
[11] N. F. Curtis şi B. F. Cook: Chem. Commun. *18*, 962 (1967)
[12] D. C. Olson şi J. Vasilevskis: Inorg. Chemistry *8* (8) 1611 (1969)
[13] Alex. Wolberg şi J. Manassen: Inorg. Chemistry: *9* (10) 2365 (1970)
[14] P. Spacu, C. Gheorghiu şi A. Nicolaescu: Z. Chem. *8*, 184 (1968)
[15] P. Spacu, C. Gheorghiu şi A. Nicolaescu: Inorg. Chem. Acta *2*, 413 (1968)

К ВОПРОСУ О КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ НИКЕЛЯ В ВЫСШИХ СТУПЕНЯХ ВАЛЕНТНОСТИ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В работе представлены комплексные соединения Ni (III) с производными бигуанидина типа $[Ni(RBig)_2Cl_2](OH)$ где RBig: N^1 — фенилбигуанидин, N^1 — p — хлорофенилбигуанидин, N^1 — o — толилбигуанидин N^1 — p —хлорофенил — N^5 — изопропилбигуанидин.

Следует отметить, что были получены соединения Ni (III) с производными бигуанидина, путем окисления хлоритом натрия в диметилформамиде.

Для характеристики полученных соединений применялись химические и физико-химические методы (восстановление различными восстановителями, попытки окисления до (IУ) определение проводимости, магнитные определения, полярографические восстановления, спектры отражения и инфракрасные спектры.

CONTRIBUTION TO COORDINATION CHEMISTRSY OF THE NICKEL IN HIGH VALENCE STATE

ABSTRACT

The coordination compounds of Ni(III) with biguanidine derivatives of the type $[Ni(RBig)_2Cl_2](OH)$ where RBig: N^1-phenyl-biguanide, N^1-p-chlorophenylbiguanide, N^1-o-tolil biguanide and N^1-p-chlorophenyl-N^5-isopropylbiguanide are presented.

Is described synthesis of these compounds by oxidation with $NaClO_2$ in dimetilformamide medium.

The polarographic as well as the reductions with various agents, the conductivity determinations, the magnetical determinations, the reflexion and IR spectra allowed the caracterization of these compounds and confirmed the high valence state of nickel.

ASUPRA STABILITĂŢII COMPLEXONAŢILOR, ÎN FUNCŢIE DE pH

ELENA JERCAN şi EUGENIA EVU

În vederea aplicării complexonilor în domeniul bazic, corespunzător unei stabilităţi crescute a combinaţiilor complexe, se întreprinde, în această lucrare, un studiu asupra influenţei concentraţiei complexonului III în funcţie de pH asupra descompunerii complexonaţilor cu formare de hidroxizi, explicîndu-se comportamentele constatate prin intervenţia produşilor condiţionali de solubilitate ai acestora.

Complexonii, în special EDTA, ocupă un loc deosebit de important în chimia analitică, datorită uşurinţei cu care generează combinaţii complexe simple şi puţin disociate. Acestea, prezentînd stabilităţi variate şi fiind dotate cu proprietăţi electrochimice net diferite faţă de cele corespunzătoare cationilor iniţiali, stau la baza unor numeroase procedee analitice de separări şi determinări.

La formarea complexonaţilor, în absenţa oricărei alte specii chimice, care angajînd participanţii combinaţiei complexe, ar conduce la deplasarea echilibrelor, se constată o creştere a acidităţii. Intervenţia unei concentraţii crescute în ioni H^+ favorizează formarea moleculelor nedisociate ale agentului de complexare şi, astfel, pentru o anumită valoare critică a pH-ului, evident dependenţă de constanta de stabilitate, combinaţia complexă va fi distrusă. De asemeni, la creşterea concentraţiei ionilor de OH^-, se constată descompunerea complexonaţilor cu formare de hidroxocomplecşi şi final de hidroxizi metalici.

Deoarece o mare grupă de aplicaţii ale complexonilor se realizează la valori mai mari de pH, corespunzătoare unor stabilităţi ridicate ale combinaţiilor complexe, se impune necesitatea definirii condiţiilor experimentale în acest domeniu, respectiv precizarea limitei de pH la care nu apare precipitarea hidroxizilor.

În acest sens, ne-am propus un studiu din care să rezulte comportamentul unor combinaţii complexe cu EDTA la variaţia pH-ului spre domeniul bazic. Astfel, în figura 1 se arată dependenţa valorilor de pH constatată experimental, la care se observă formarea precipitatelor de hidroxizi metalici pentru şase elemente, în funcţie de concentraţia în ligand. Pornind de la concentraţia 10^{-2} M în ion metalic generator al combinaţiei complexe, se poate urmări pe grafic (linie continuă) o influenţă cu atît mai pronunţată asupra valorilor pH-ului de precipitare cu cît cantitatea de ligand introdusă se apropie de aceea a cationului. Respectiv, această influenţă apare marcată între 10^{-3} şi 10^{-2}M EDTA, observîndu-se un salt începînd de la 5.10^{-3}M.

Pentru o mai bună apreciere a interacţiei ce apare între ionul metalic şi ligandul folosit, s-a studiat variaţia valorilor de pH la care se observă

precipitarea hidroxizilor aceloraşi elemente, în funcţie de concentraţia în ion metalic, aşa fel aleasă încît să corespundă unei cantităţi rezultate din diferenţa obţinută între concentraţia în ion complexat şi cea corespunzătoare în ion necomplexat (fig. 1, linie punctată). Din grafic rezultă clar comportamentul net deosebit, cu privire la valorile de pH la care apare formarea

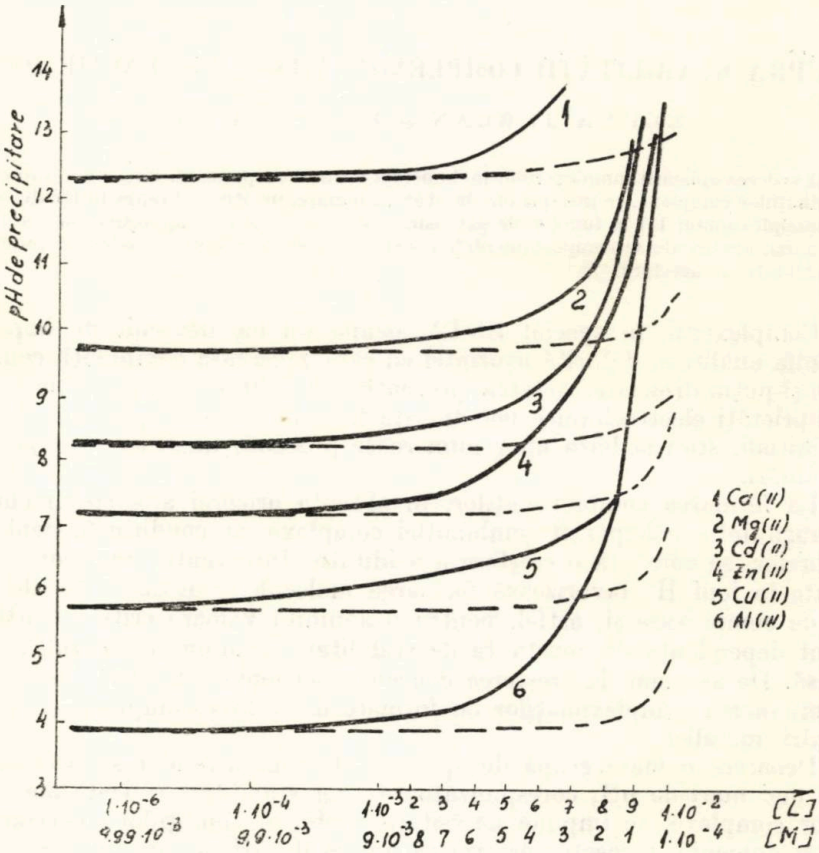


Fig. 1. Variaţia pH-ului de precipitate al hidroxizilor metalici, în funcţie de concentraţia în agent complexant, precum şi în funcţie de concentraţia în ion metalic

———— variaţia pH-ului de precipitare în funcţie de [L]
— — — — variaţia pH-ului de precipitare în funcţie de [M]

hidroxizilor, pentru cazul existenţei solitare a ionului metalic sau a acestuia în prezenţa anionului complexat.

Precizarea influenţei constatate, nu poate fi pusă în evidenţă numai cu ajutorul parametrului ce caracterizează echilibrul de solubilizare al precipitatelor puse în contact cu particulele lor disociate, adică al produsului de solubilitate (P_S) sau a aşa-numitei „constante convenţionale de solubilitate", dacă se ţine cont de precizarea condiţiilor experimentale. În prezenţa agentului de complexare trebuie să intervină concentraţia acestuia, constantele condiţionale de stabilitate ale combinaţiilor complexe care se formează,

variaţia tendinţei la disociere a anionului ligand precum şi a anionului formator de precipitat, în funcţie de pH. Prin urmare, pentru caracterizarea puterii de mascare a reacţiilor de precipitare, în prezenţa agenţilor complexanţi, se impune considerarea produsului condiţional de solubilitate. Acesta cuprinde după Ringbom /1/ clasicul produs de solubilitate multiplicat cu

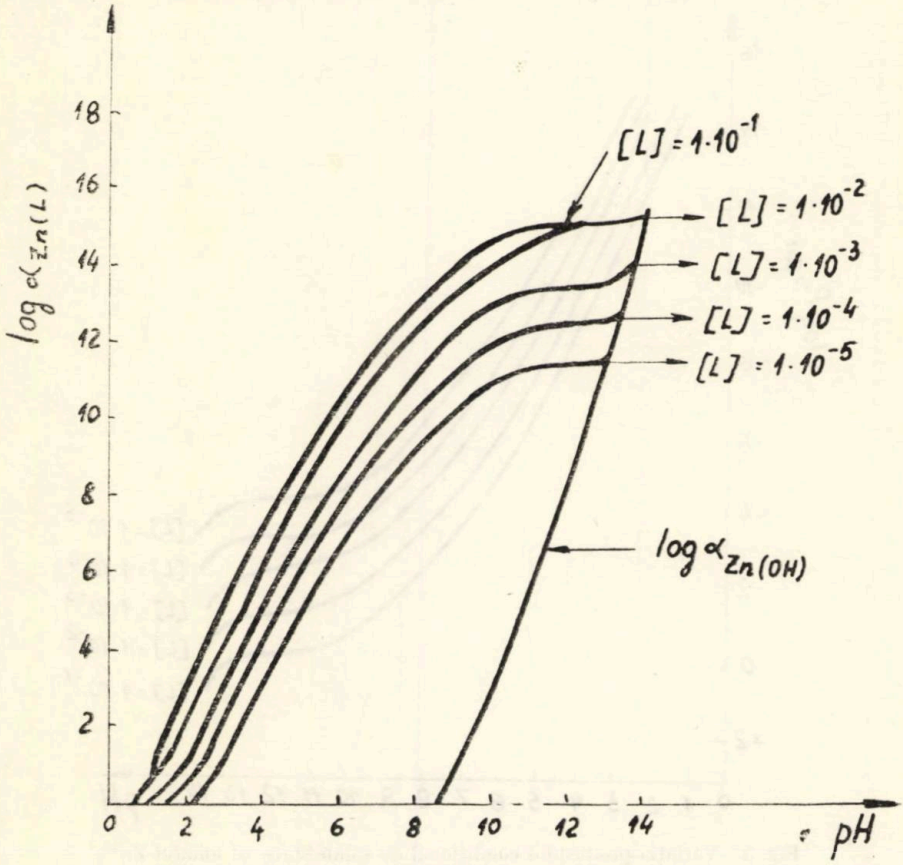


Fig. 2. Variaţia $\alpha_{Zn(L)}$ în funcţie de pH

coeficienţii α globali, ce se definesc ca sumă a valorilor individuale ale fiecărei specii chimice reactante. Formulele produsului aparent (condiţional) de solubilitate, au fost deduse de Liteanu şi Crişan /2,3/, pentru a afla solubilizarea precipitatelor prin cîteva mecanisme principale. Recent Crişan şi Chiţu /4/ definesc „constanta condiţională de solubilizare", în funcţie de produsul concentraţiilor de echilibru ale tuturor speciile chimice solubile rezultate dintr-un precipitat, într-o reacţie globală de solubilizare.

Produsul condiţional de solubilitate va avea totdeauna valori mai mari decît cele corespunzătoare produsului clasic de solubilitate, datorită intervenţiei coeficienţilor, α introduşi pentru prima dată de Schwarzenbach /5/. În figura 2 este arătată, pentru ilustrare, variaţia valorilor coeficienţilor α

pentru zinc, atît în prezența ionilor oxidril cît și în prezență de EDTA, luați în diferite concentrații, în funcție de pH. În consecință, valorile produsului condițional de solubilitate (P'_S) ale aceluiași element, vor avea variații corespunzătoare, în funcție de pH (fig. 3). Se poate ușor observa, că cu cît concentrația în anion ligand este mai mare, cu atît valorile produselor condi-

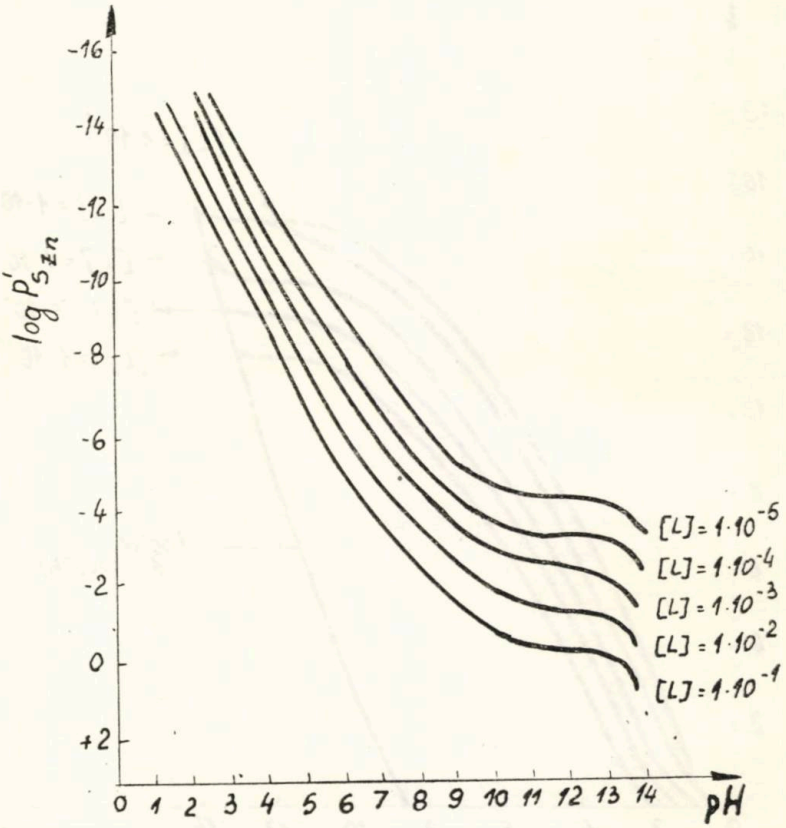


Fig. 3. Variația produsului condițional de solubilitate al ionului Zn^{2+}, în funcție de pH

ționale de solubilitate, sînt mai mari. Prin urmare, condiția cunoscută ce stă la baza apariției oricărui precipitat și anume, depășirea valorii produsului condițional de solubilitate de către produsul concentrațiilor ionilor participanți ai precipitatului, este cu atît mai dificilă de îndeplinit, chiar în medii puternic bazice, avînd în vedere că urmărim formarea precipitatelor de hidroxizi.

Pornind de la pericolul formării precipitatelor de hidroxizi metalici, cînd se lucrează în medii bazice în prezența agenților liganzi de tip complexon, s-a realizat un studiu asupra variației valorilor pH-ului de precipitare al acestora, pentru un număr de 12 elemente, în funcție de anumite concentrații în EDTA. În figura 4 se arată la ce valori se obțin precipitatele de hidroxizi,

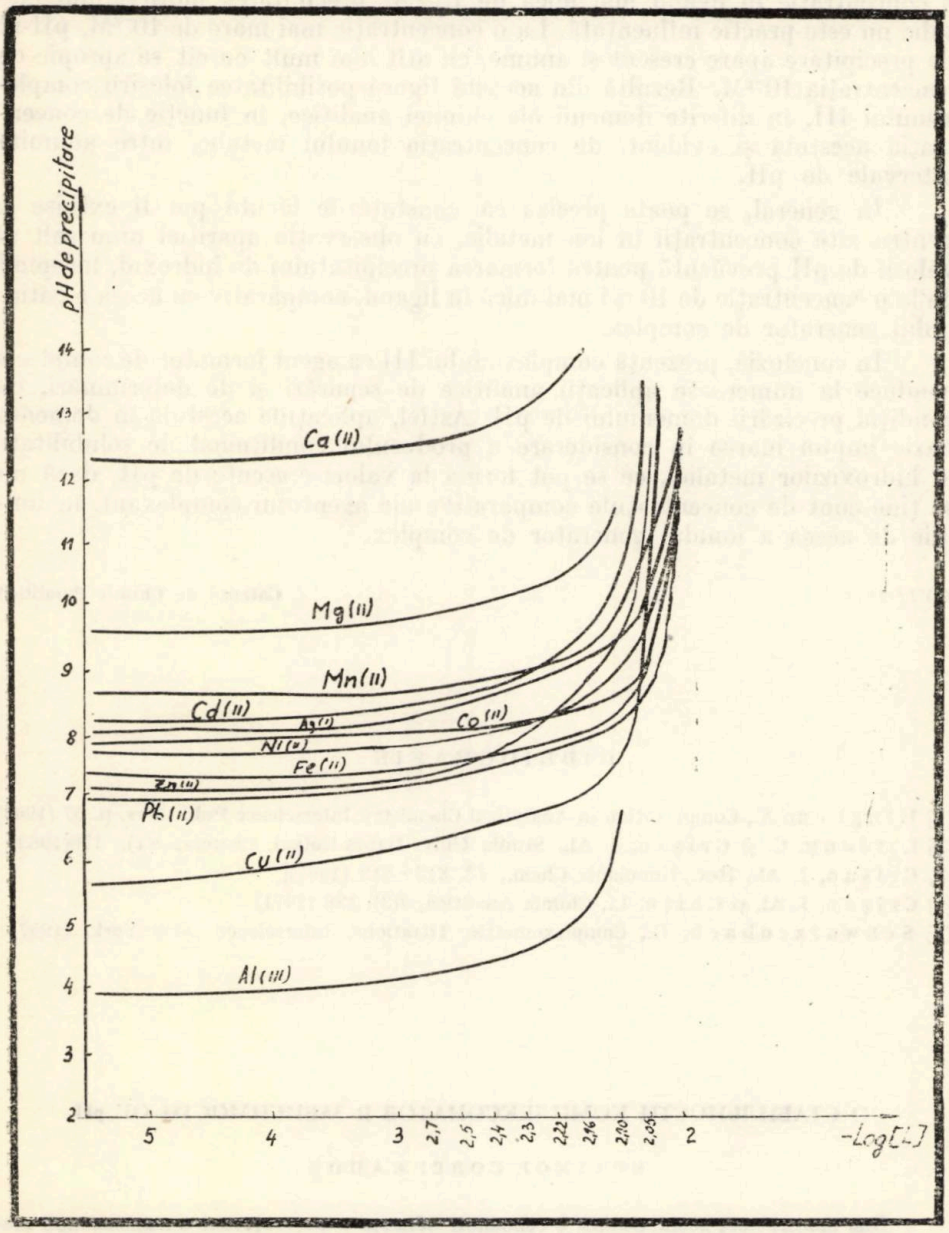


Fig. 4. Variaţia pH-ului de precipitare al hidroxizilor metalici, în funcţie de concentraţia în agent complexant

pentru concentrații în ion metalic de 10^{-2} M. Din grafic se observă că, pentru o concentrație în ligand mai mică de 10^{-3}M, precipitarea hidroxidului metalic nu este practic influențată. La o concentrație mai mare de 10^{-3}M, pH-ul de precipitare apare crescut și anume, cu atît mai mult cu cît se apropie de concentrația 10^{-2}M. Rezultă din această figură posibilitatea folosirii complexonului III, în diferite domenii ale chimiei analitice, în funcție de concentrația acestuia și evident, de concentrația ionului metalic, între anumite intervale de pH.

În general, se poate preciza că constatările făcute pot fi extinse și pentru alte concentrații în ion metalic, cu observația apariției unui salt al valorii de pH prevăzută pentru formarea precipitatului de hidroxid, începînd de la o concentrație de 10 ori mai mică în ligand, comparativ cu aceea a cationului generator de complex.

În concluzie, prezența complexonului III ca agent formator de complecși conduce la numeroase aplicații analitice de separări și de determinări, cu condiția precizării domeniului de pH. Astfel, aplicațiile acestuia în domeniu bazic impun luarea în considerare a produsului condițional de solubilitate al hidroxizilor metalici, ce se pot forma la valori crescute de pH, dacă nu se ține cont de concentrațiile comparative ale agentului complexant, în funcție de aceea a ionului generator de complex.

4-VII-1972

Catedra de Chimie Analitică

BIBLIOGRAFIE

[1] Ringbom, A., Complexation in Analytical Chemistry Interscience Publishers, p. 67 (1963)
[2] Liteanu, C. și Crișan, I. Al., Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chemia, *8*(1), 179(1963)
[3] Crișan, I. Al., Rev. Roumanie Chem., *12*, 813–819 (1967)
[4] Crișan, I. Al. și Chițu, L., Chimia Analitică, *1*(3), 136 (1971)
[5] Schwarzenbach, G., Complexometrie Titrations, Interscience, New York, (1957)

О СТАБИЛЬНОСТИ КОМПЛЕКСОНАТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОГ pH

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Для применения комплексоны в основной области в соответствие с повышенной стабильностью комплексий комбинаций, предпринимается в этой работе изучение влияния концентраций Комплексона III в зависимости от pH, на разложение комплексы с образованием гидроксидов.

В зависимости от концентраций иона пораждающего комплекс и аниона свядки, для 12 элементов устанавливается образование металических гидроксидов осадки.

SUR LA STABILITÉ DES COMPLEXONATES, EN FONCTION DE pH

RÉSUMÉ

Pour appliquer les complexones dans le domaine basique, correspondant à une stabilité élevée des combinations complexes, on entreprend dans cet ouvrage, une étude de l'influence de la concentration du Complexon III, en fonction de pH, sur la decomposition des complexonates avec la formation des hydroxydes, en expliquant les comportement constatés par l'intervention des produits conditionnels de solubilité.

Pour un nombre de 12 éléments, on précise les valeurs de pH aux quelles on constate la formation des précipités d'hydroxydes metaliques, en dépendant de la concentration de l'ion générateur de complexe et de l'anion ligand.

DEPUNEREA NICHELULUI ÎN CÎMP ULTRASONOR DIN SOLUȚII FOARTE CONCENTRATE

C. PANAIT, N. POPA și V. TURCU

În lucrarea de față am urmărit influența radiațiilor ultrasonore de frecvență ridicată (1 MHz) comparativ cu agitarea mecanică asupra depunerii nichelului pe suport de cupru din soluții concentrate. S-a constatat că prin iradiere cu ultrasunete de frecvență ridicată nu se îmbunătățește calitatea depunerii. Randamentele sînt mai mici decît cele obținute cu agitare mecanică. Se constată că randamentele se îmbunătățesc cu creșterea temperaturii și a densității de curent. Depunerile în cîmp ultrasonor sînt pătate cu $Ni(OH)_2$ pînă la densități de curent de 35 mA/cm³. Peste 15 mA/cm³ în unele cazuri depunerile prezintă dungi caracteristice ce vizualizează zonele de amplitudine maximă și minimă ale ultrasunetelor. Se confirmă prin această lucrare că frecvențele ridicate nu sînt adecvate pentru depuneri metalice din soluții concentrate.

În cercetările noastre am lucrat cu o soluție ce conținea 240 g $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$, 28 g KCl, 20 g H_3BO_3 la un litru de soluție. Am urmărit randamentele de curent, valoarea polarizării și potențialul catodului pentru cazurile cînd s-a lucrat fără agitare, cu agitare mecanică sau cu agitare ultrasonoră.

1. Randamentul în curent pentru nichel

În soluția cu compoziția de mai sus, am urmărit influența factorilor exteriori (temperatură și agitare asupra randamentului în curent) pentru nichel. Rezultatele experiențelor se pot urmări în figura 1.

Se pot trage următoarele concluzii:

— fără agitare (mecanică sau ultrasonoră) randamentul crește cu temperatura. Pentru 15 mA/cm² la 25°C randamentul este de 80%, la 50°C este de 85,5%. Acest lucru este explicabil deoarece pe măsură ce temperatura crește viteza de deplasare a ionilor metalici în soluție spre electrozi se mărește iar numărul ionilor de nichel ce se descarcă este mai mare.

— În același sens cu temperatura acționează și agitarea mecanică realizată de un agitator de sticlă. Se constată că pentru acest electrolit randamentul crește foarte mult atingînd 92% pentru 20 mA/cm₂. Acest lucru ne conduce la ideia că numărul ionilor de hidrogen ce se descarcă este mai mic.

Aplicînd un fascicol de ultrasunete cu frecvența de 1 MHz paralel cu electrodul, rezultatele nu au fost cele așteptate. Pentru cazul cînd distanța dintre catod și cuarț a fost de 18 cm pentru toate cele trei puteri ale ultra-

sunetului (168 w, 312 w și 533 w) randamentele au fost mai mici (pînă la 30 mA/cm²) decît cele obținute staționat sau cu agitare mecanică.

— Lucrînd la o distanță mai mică a catodului față de cuarț, 9 cm, se constată că pînă la 30 mA/cm² randamentele sînt mai mici ca cele obținute la 18 cm în condiții similare. Peste 30 mA/cm² randamentele cresc, depășind pe cele obținute la 18 cm.

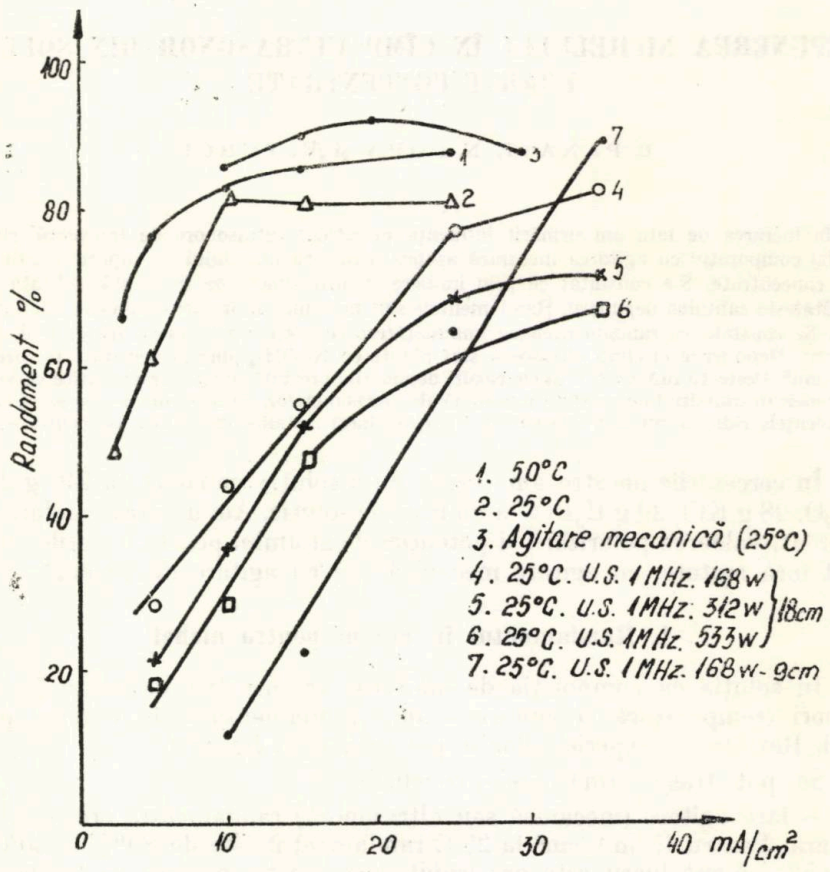


Fig. 1. Randamentul în curent pentru nichel la diferite condiții exterioare

Din cele arătate pînă acum reiese că este mult mai avantajos să se lucreze cu agitare mecanică, în care caz randamentul depășește 90%, iar calitatea depunerii este considerată încă bună. Cu ultrasunete de 1 MHz, direct din baie, nu se obțin niciodată depuneri lucioase.

În corelație cu datele din literatură [1,2], reiese că într-adevăr frecvențele ridicate nu sînt recomandabile pentru acoperiri metalice.

2. Potenţialul catodului

S-a urmărit influenţa factorilor exteriori asupra potenţialului catodului

— Cu agitare mecanică, după cum se vede în figura 2 şi figura 3, potenţialul catodului pentru fiecare densitate de curent este mai mic decît cel corespunzător cazului staţionar. Are loc o scădere a potenţialului catodului în jur de 52 mV (o medie pentru toate densităţile de curent) cu agitare mecanică la 20°C. Pentru 35°C această scădere este de 48 mV, iar pentru 50°C este de 41 mV. De aici reiese că efectele agitării mecanice sînt maxime cu cît temperatura electrolitului este mai mică.

— S-a urmărit modificarea potenţialului catodului pentru diferite densităţi de curent în prezenţa ultrasunetelor de 1 MHz, de diverse puteri şi la două distanţe diferite a electrodului faţă de cuarţ. Urmărind curbele pentru cele cinci trepte de putere ale ultrasunetelor putem să tragem următoarea concluzie: cu creşterea puterii ultrasunetelor valoarea potenţialului catodului pentru fiecare densitate de curent scade. În puţine cazuri valoarea potenţialului a scăzut sub cea obţinută cu agitare mecanică. Se observă că ultrasunetele de această frecvenţă la 18 cm distanţă catod-cuarţ, nu au o influenţă foarte mare asupra potenţialului catodului (agitarea mecanică se dovedeşte superioară agitării ultrasonore). Se mai observă că pe măsură ce temperatura creşte, efectul ultrasunetelor ca de altfel şi cel al agitării mecanice devine mai mic, o dovadă o constituie şi îngrămădirea curbelor de potenţial lîngă curba potenţialului în stare staţionară. Saltul de potenţial aşa cum este raportat de unii cercetători [1] ce apare la depăşirea pragului de cavitaţie, nu are loc.

— Aproximativ aceleaşi rezultate se obţin şi pentru cazul cînd distanţa catod-cuarţ a fost de 9 cm.

Se observă din figura 4 că pentru fiecare temperatură la cele două densităţi de curent, potenţialul catodului scade uşor cu creşterea puterii sonore. Scăderea cea mai accentuată se observă la 20°C şi 10 mA/cm². Pentru 20 mA/cm² cu ultrasunete de 533 w (putere în circuitul lămpii) la 20°C valoarea depolarizării a atins 57 mV, iar pentru 10 mA/cm² doar 48 mV. Acelaşi lucru se petrece şi la 50°C cu deosebirea că valorile sînt considerabil mai mici. Se constată că valoarea depolarizării realizată de ultrasunete scade pe măsură ce temperatura creşte. Pentru 20°C valoarea depolarizării este 57 mV, pentru 35°C este 18 mV iar pentru 50°C doar 15 mV. Aceste rezultate sînt obţinute pentru distanţa catod-cuarţ de 18 cm.

Aproximativ aceleaşi rezultate se obţin şi pentru cazul cînd distanţa catod-cuarţ a fost de 9 cm, lucru arătat în figura 5.

3. Variaţia curentului în celulă

S-a arătat pentru cupru [2] că la curenţi relativ mici în instalaţie după închiderea circuitului, curentul începe să scadă după care devine staţionar, iar la aplicarea ultrasunetelor curentul creşte la o valoare mare şi după o uşoară scădere rămîne constant.

Pentru electrolitul ales de noi s-a constatat că la închiderea circuitului, curentul creşte repede la valoarea maximă după care începe să scadă repede timp de aproximativ un minut, apoi scade lin şi rămîne staţionar după aproximativ trei minute. Rezultatul este arătat în figura 6.

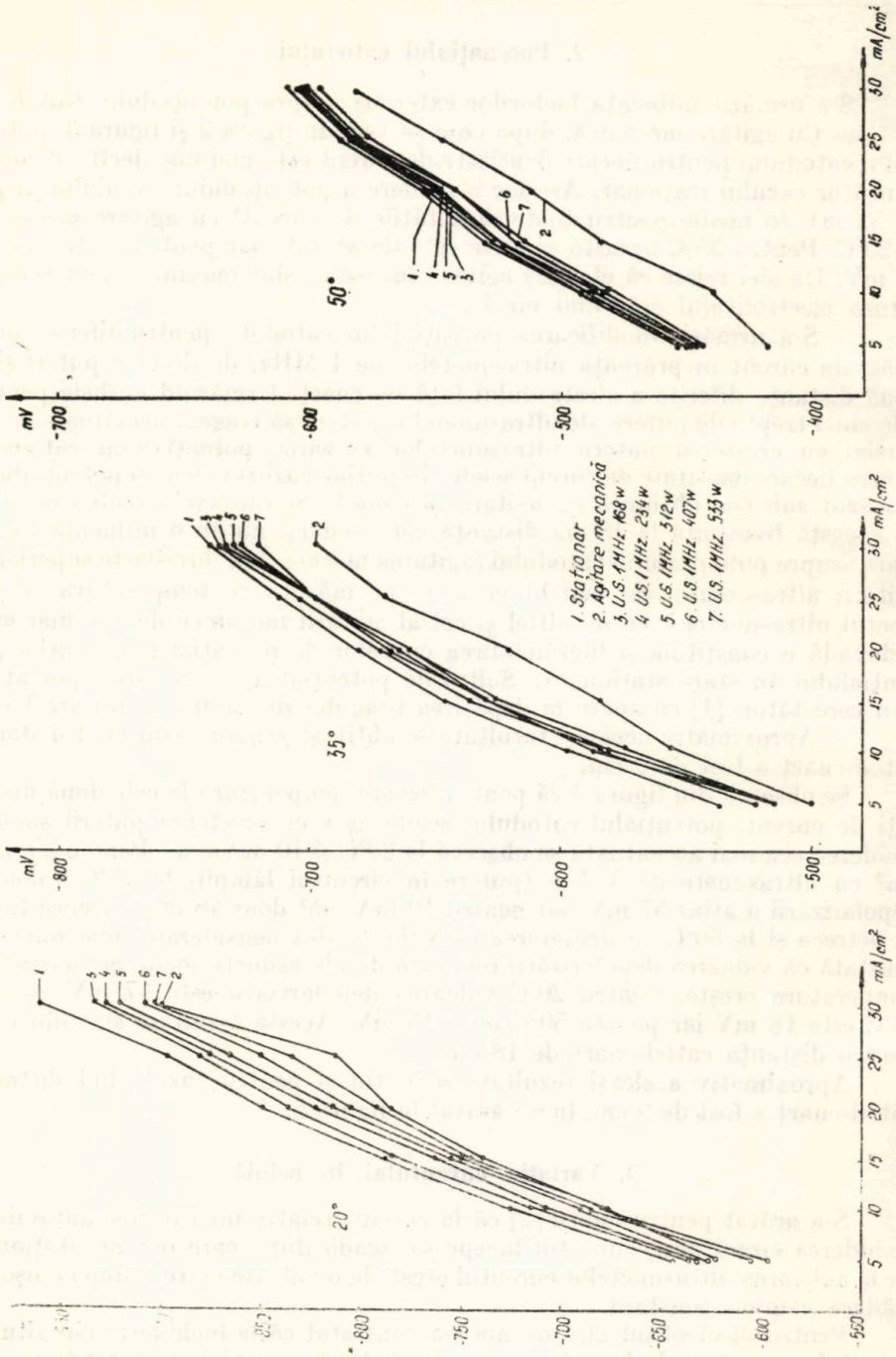


Fig. 2. Potenţialul catodului la diferite condiţii exterioare (cu agitare sau fără, densitate de curent, putere a ultrasunetelor, temperatură) pentru cazul cînd distanţa catod-cuarţ a fost de 18 cm

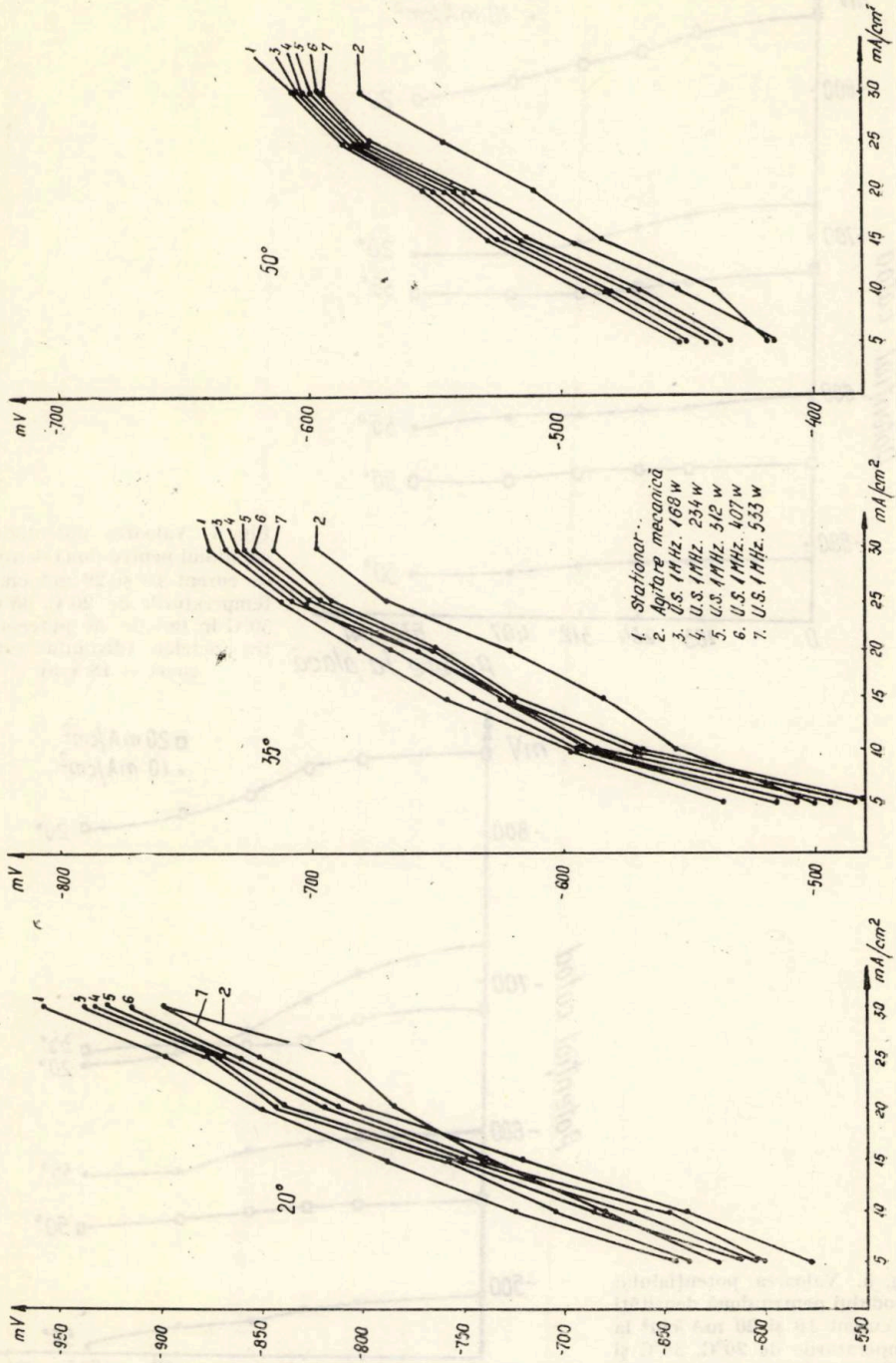


Fig. 3. Potențialul catodului la diferite condiții exterioare (cu agitare sau fără, densitate de curent, putere a ultrasunetelor, temperatură) pentru cazul cînd distanța catod-cuarț a fost de 9 cm

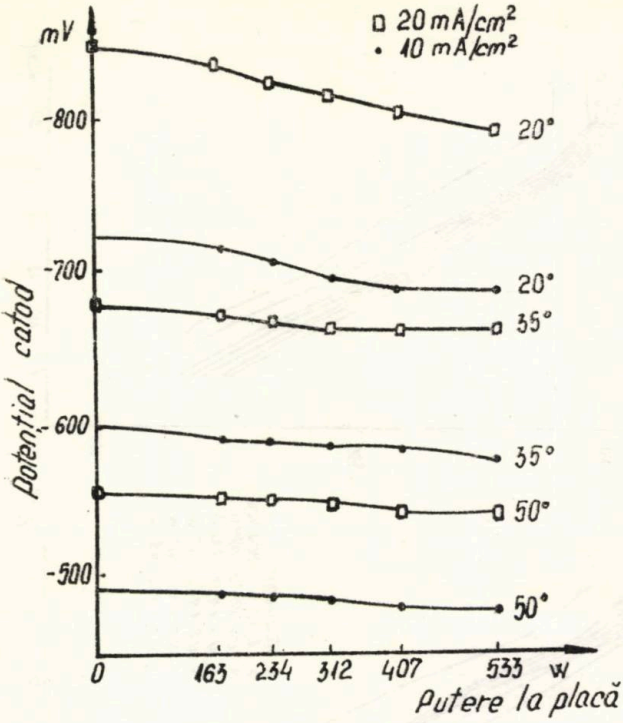


Fig. 4. Valoarea potențialului catodului pentru două densități de curent 10 și 20 mA/cm² la temperaturile de 20°C, 35°C și 50°C în funcție de puterea ultrasunetelor (distanța catod-cuarț = 18 cm)

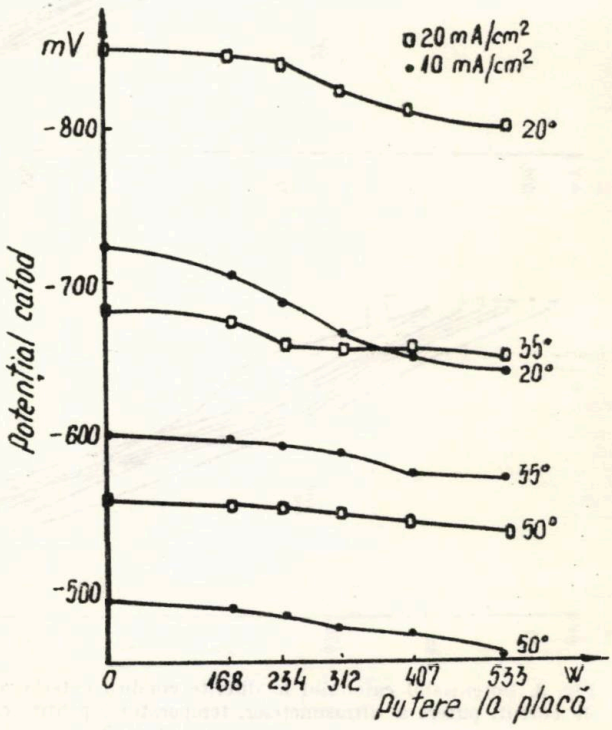


Fig. 5. Valoarea potențialului catodului pentru două densități de curent 10 și 20 mA/cm² la temperaturile de 20°C, 35°C și 50°C în funcție de puterea ultrasunetelor (distanța catod-cuarț = 9 cm)

Aplicarea cîmpului ultrasonor nu a condus în acest electrolit la creşteri însemnate ale curentului prin celulă (s-a înregistrat doar o variaţie de 0,1—0,2 mA/cm²).

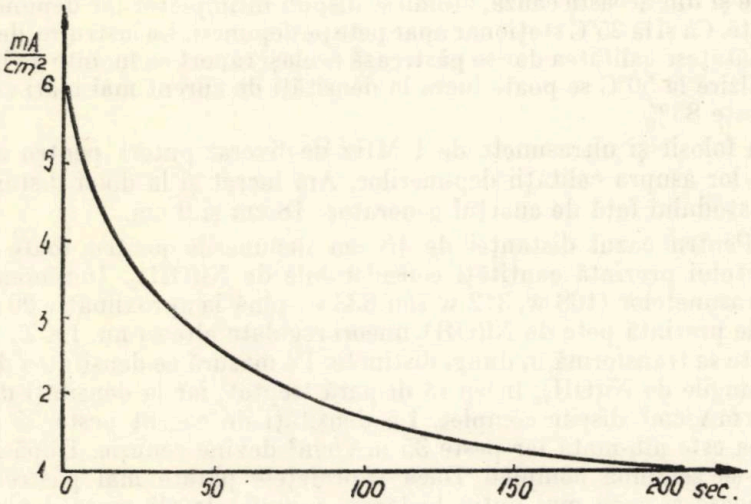


Fig. 6. Variaţia curentului în celulă

4. Aspectul depunerilor de nichel

Să sintetizăm acum rezultatele obţinute în caz staţionar, cu agitare mecanică sau cu agitare ultrasonoră.

— La 25°C în condiţii staţionare depunerea nichelului începe de la densităţi de curent scăzute, 1 mA/cm². Calitatea depunerii se îmbunătăţeşte pe măsură ce densitatea de curent creşte aşa încît la 5 mA/cm² se obţine o suprafaţă lucioasă direct din baie la un randament de 60%. Cu creşterea în continuare a densităţii de curent luciul dispare, suprafaţa devenind alb-mată, iar peste 25 mA/cm², cenuşie-mată. După lustruire, domeniul de luciu se extinde pînă la 10 mA/cm².

La 25°C staţionar, depunerile prezintă pete punctiforme mai lucioase. Acest lucru se explică prin aceea că acolo unde staţionează bulele de hidrogen, densitatea de curent efectivă este mai mică şi ca atare se obţine o suprafaţă mai lucioasă decît în rest.

— La 25°C cu agitare mecanică nichelul nu se depune pînă la densităţi de curent de 5 mA/cm². În acest caz, depunerile nu mai prezintă petele caracteristice neagitării. Suprafaţa prezintă luciu maxim cînd este realizată la densităţi de curent în jur de 20 mA/cm². Se obţine direct din baie suprafaţă lucioasă pînă la aproximativ 30 mA/cm². Lustruirea conduce la o accentuare a luciului, se extinde uşor domeniul de lucriu, dar se păstrează aceeaşi diferenţă. Este foarte avantajos să se lucreze cu agitare mecanică deoarece se poate lucra cu densităţi de curent duble iar randamentul depăşeşte 92%.

— La 50°C staţionar, depunerea nichelului începe de la densităţi de curent mici (1 mA/cm²) iar depunerile cele mai lucioase se obţin între 10—15 mA/cm². Cu creşterea densităţii de curent depunerile se închid, devin alb-mate apoi cenuşii. La densităţi de curet mari, viteza de descărcare este mai mare ca viteza de intrare şi din această cauză, atomii se dispun întîmplător iar depunerile sînt neaderente. Ca şi la 25°C staţionar apar pete pe depuneri. La lustruire, depunerile îşi îmbunătăţesc calitatea dar se păstrează acelaşi raport ca înainte de lustruire. Prin încălzire la 50°C se poate lucra la densităţi de curent mai mari cu randamente peste 85%.

Am folosit şi ultrasunete de 1 MHz de diverse puteri pentru a urmări influenţa lor asupra calităţii depunerilor. Am lucrat şi la două distanţe difetite ale catodului faţă de cuarţul generator: 18 cm şi 9 cm.

— Pentru cazul distanţei de 18 cm depunerile pentru toate puterile ultrasunetului prezintă cantităţi considerabile de $Ni(OH)_2$. Indiferent de puterea ultrasunetelor (168 w, 312 w sau 533 w) pînă la aproximativ 20 mA/cm² depunerile prezintă pete de $Ni(OH)_2$ uneori regulate alteori nu. La 25 mA/cm² aceste pete se transformă în dungi distincte. Pe măsură ce densitatea de curent creşte, dungile de $Ni(OH)_2$ încep să dispară treptat, iar la densităţi de curent peste 35 mA/cm² dispar complet. La densităţi de curent peste 25 mA/cm² depunerea este alb-mată iar peste 35 mA/cm² devine cenuşie. După lustruire lucrurile se schimbă complet. Dacă suprafeţele pătate mai păstrează încă zone lucioase şi zone mai puţin lucioase, suprafeţele alb-mate devin strălucitoare. Faţă de condiţiile staţionare unde nu se poate depăşi 5 mA/cm², aici se poate lucra cu densităţi de curent în jur de 35 mA/cm² cu randamente de peste 70%. Direct din baie, nu se obţin niciodată depuneri lucioase.

— Cînd distanţa dintre catod şi cuarţ a fost de 9 cm, rezultatele sînt asemănătoare cu cele de la 18 cm cu deosebirea că aici cantitatea de $Ni(OH)_2$ este mai mare. Culoarea depunerilor se închide mai repede ca la distanţa de 18 cm. Peste 30 mA/cm² depunerile se exfoliază din cauza tensionărilor puternice din material.

Pentru toate condiţiile, cînd s-a aplicat ultrasunete de frecvenţă 1 MHz şi la 250°C depunerea nu a avut loc sub 10 mA/cm². Sub 10 mA/cm², se descarcă numai hidrogenul.

— Am încercat depunerea nichelului şi la distanţa catod-cuarţ de 4,5 cm, dar la toate puterile, inclusiv temperaturile de lucru, în prezenţa ultrasunetelor, depunerile conţineau foarte mult $Ni(OH)_2$, din care cauză se desprindeau foarte uşor de pe catod.

5. Determinarea vitezei ultrasunetelor

Depunerile la densităţi de curent mici, sub 15 mA/cm² prezintă, la această frecvenţă, dungi caracteristice de $Ni(OH)_2$. Aceste dungi vizualizează perfect zonele de amplitudine maximă şi minimă ale ultrasunetelor. Măsurînd distanţa ce corespunde la două zone de luciu şi două zone închise se află lungimea de undă. Din relaţia:

$$f = V/\lambda$$

se obţine viteza ultrasunetelor.

Pentru cazul de față, $f = 10^6$ Hz, iar $\lambda = 186 \cdot 10^{-5}$ m. Viteza ultrasunetelor devine $V = 10^6 \cdot 186 \cdot 10^{-5}$ m/s $= 1860$ m/s.
Viteza ultrasunetelor se poate determina pe această cale cu o precizie mai mare de 1% pentru cazul cînd se folosește pentru determinarea lungimii de undă un microscop cu micrometru.

6. Considerații finale

S-a realizat depunerea nichelului pe substrat de cupru dintr-un electrolit cu compoziția arătată mai sus. S-a urmărit influența agitării mecanice și ultrasonore (1 MHz) la 25°C asupra potențialului catodului, randamentului și calității depunerilor în comparație cu cazul staționar.

S-a constatat că agitarea mecanică sau ultrasonoră conduce la o scădere a potențialului catodului (în valoare absolută) ceea ce denotă că prin agitare, concentrația în fața catodului se diminuează mai puțin. Scăderea potențialului catodului s-ar datora fie efectului de agitare, fie cavitației. Nu putem admite că ultrasunetele joacă doar un simplu rol de agitare, deoarece la puterile la care am lucrat, apare și cavitația. Pe de altă parte, apariția $Ni(OH)_2$ numai în cîmp ultrasonor (absent la agitare mecanică), ne conduce la ideia că acțiunea cîmpului ultrasonor este mult mai complexă. Cu siguranță, cîmpul ultrasonor nu joacă numai un simplu rol de agitare, așa cum acționează agitarea mecanică.

Randamentele în cîmp ultrasonor, în general, sînt mult mai mici decît cele obținute staționar. Acest lucru se explică prin:

— fie cantitatea de hidrogen ce se descarcă este mai mare.

— fie datorită agitării, $Ni(OH)_2$ se desprinde de pe catod.

Depunerile în cîmp ultrasonor de frecvență înaltă nu sînt avantajoase datorită faptului că nu se obțin depuneri lucioase, direct din baie. Pentru determinarea vitezei ultrasunetelor, metoda descrisă mai sus este ușor de aplicat și destul è precisă.

22. VII. 1972

Facultatea de Chimie
Catedra de Chimie Anorganică
Universitatea București

BIBLIOGRAFIE

[1] Albert Roll, Metallkunde, *41*, 339 (1950); *42*, 238 (1951)
[2[W. Young, Plating, *48*, 37 (1961)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВ НА ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ ОЧЕНЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе было исследовано влияние ультразвуков с высокой частотой (I Мгз) по сравнению с механическим агитацием на осаждение никеля на медевую подставку из концентрированных растворов. Было установлено что при излучении с ультразвуками, качество осаждения не улучшается, выход ниже чем тот который получается механи-

ческим агитацием. С повышением температуры и плотности тока выход улучшается. Когда плотность тока имеет до 35 мА/см^2 осаждения в ультразвуковом покрываются с $Ni(OH)_2$. Над 15 мА/см^2 в некоторых случаях осаждения имеют характерные полосы которые разрешают узнать зоны с максимальной и минимальной амплитудой ультразвуков.

В этой работе утверждается, что высокие частоты не соответствуют для металлических осаждения из концентрированных растворов.

ELECTROPLATING OF THE NICHEL IN THE ULTRASONIC FIELD

A B S T R A C T

In this work we tried to observ the influence of the ultrasonic field (1 MHz) in the electrolantng of the nichel. We made determinations in presence of the mechanical agitation and ultrasonic agitation. The mechanical agitation was better the ultrasonic agitation (the quality of the surface and the curent efficiency were better for mechanical agitation).

As conclusion we found that this ultrasonic field is not convenably for electroplating of the nichel.

CONTRIBUTIONS TO THE CHEMISTRY OF QUATERNARY AMMONIUM SALTS. MIXED COMPLEXES OF MERCURY (II) CHLOROTHICYANATO-MERCURATES (II)

FLORICA ZĂLARU

The present paper deals with the characterization of new mixed complxes of Hg(II) of the form (N-cetyl-pyridinium)$_2$ [Hg(SCN)$_2$Cl$_2$] and R[Hg(SCN)$_2$Cl], where R = N-cetyl-α(β, γ. -picolinium and N-cetyl-2,4-lutidinium. The UV electronic and IR spectra have been determined) The influence of the cation R on the type of mixed anion formed, as well as on the SCN ligand is being discussed.

The study of complexe with mixed ligands of the form $[Hg(SCN)_2X_n]^{-n}$, where n = 1,2 has been tacked but lately. Sulikowska [1—4] has studied in solution the systems $Hg(ClO_4)_2$-NaX-NaNCS, where X = Cl, Br, NO_2, SO_3 and HgI_2-NaNCS and has found the formation of mixed complexes of the form $[Hg(SCN)_2X]^-$ and $[HgI_2(SCN)_2]^{2-}$, respectively. Agrawal and Mehrortra [5,6] have carried out a study of the systems $Hg(SCN)_2$ -KCN-H_2O and Hg $(CN)_2$-KCNS-H_2O, while Sergeeva and collab. [7] have studied the mixed complexes of the type $M_2[Hg(CN)_2(SCN)_2]$ The compounds $[Hg(SCN)_2$ phen] and $[Hg(SCN)_2$ bipy] [8] have also been isolated and characterized.

The present note is concerned with the synthesis and characterization of some compounds of the form R[Hg(SCN)$_2$Cl] where R = N-cetyl-pyridinium, N-cetyl-α(β,γ)-picolinium and N-cetyl-2,4-lutidinium, with a view to finding some conclusions regarding the influence of the cation, R [9—11] on the properties of the newly forming mixed complexes.

RESULTS AND DISCUSSION

All chlorothiocyanotomercurates (II) have been obtained by an addition reaction of the form

$$Hg(SCN)_2 + RCl \longrightarrow R[Hg(SCN)_2Cl_m]:$$

a possible reaction of we take account of the greater electronegativity [12] of Cl (3,0) as compared to that of SCN (2,9) and in agreement with the general finding that a reaction of the type

$$MX_n + Y \rightleftarrows MX_n Y$$

occurs when the ligand Y is less prompted to form covalent bonds than the ligand X. When the contrary occurs, the substitution of the ligand X for Y is taking place.

Whereas the previously studied analogous complexes $R[HgX_2Y]$, where X and Y are the halides Cl, Br, I, [9—11] the influence of the cation R becoms apparent only in the properties of the compounds, in chlorothiocyanatomercurates (II), this influence manifested itself even on the compound type. Thus, from (N-cetyl-pyridinium) Cl, although the molar ratio is 1:1, we get (N-cetyl-py)$_2$ $[Hg(SCN)_2Cl_2]$, while for all the other cations (with one or two methyl groupings in the pyridine nucleus) we get $R[Hg(SCN)_2Cl]$. It would seem that the influence of the cation is more marked in the mixed complexes, where one of the ligands is a pseudohalide. Carrying on the same study of the mixed complexes with N_3 and halidas, this influence has been even more stressed, obtaining, in terms of the cation R which has been used, another type of compound. The results will be published in a forthcoming paper.

Subsequent to the determination of the melting temperatures of compounds R $[Hg(SCN)_2Cl]$ it has been found that they possess much lower temperatures than the analogous compounds R $[HgX_2Y]$, where X, Y = Cl, Br, I, while (N-cetyl-α-pic) $[Hg(SCN)_2Cl]$ and (N-cetyl-2,4-lut) $[Hg(SCN)_2Cl]$ have the lowest melting temperatures.

Table 1

Melting temperature of elorothiocyanatomercurates (II)

R_n $[Hg(SCN)_2Cl_n]$

Compound	M.p. °C	ref.
(N-cetyl-py)$_2$[Hg(SCN)$_2$Cl$_2$	58—59	—
(N-cetyl-α-pic)[Hg(SCN)$_2$Cl]	26—26,5	—
(N-cetyl-βpic)[Hg(SCN)$_2$Cl]	38—39	—
(N-cetyl-γpic)[Hg(SCN)$_2$Cl]	30—30,5	—
(N-cetyl-2,4-lut)[Hg(SCN)$_2$Cl]	24—25	—
(N-cetyl-α-pic)[HgBr$_2$Cl]	78—79	10
(N-cetyl-αpic)[HgI$_2$Cl]	69—71	10
(N-cetyl-α-pic)[HgCl$_3$]	79—81	13
(N-cetyl-α-pic)[Hg(SCN)$_3$]	44—47	13
(N-cetyl-α-pic)$_2$[Hg(SCN)$_4$]	35—37	13

a) For the sake of comparison the melting temperatures of $R[HgX_2Y]$ and $R[HgX_3]$ have been also listed.

The lowering in the melting temperatures could be first due to the introduction of the SCN ion into the coordination area, a remark in agrement with Stan and collab. [13]. It would also seem that the presence of SCN in the coordination area competes with the influence in α of the methyl grouping from the pyridine nucleus. Only in this way could we account for the lower melting temperatures of the compounds (N-cetyl-α-pic) $[Hg(SCN)_2Cl]$ and (N-cetyl-2,4-lut) $[Hg(SCN)_2Cl]$.

The IR spectra carried out in solution or pellet have enabled the characterization of the bonding way of the thiocyan grouping. Since the bands characteristic of the cation R appear in the 690—1640 cm^{-1} range we restricted our estimation on the Hg-CNS bond to the vibration mode $\nu_{C\equiv N}$. The presence of the band at 2109 cm^{-1} for (N-cetyl-py)$_2$ [Hg(SCN)$_2$Cl$_2$] and 2123 cm^{-1} for R [Hg(SCN)$_2$Cl] Figs. [1—3]. table 2, enabled us to consider that the Hg-CNS bond occurs by S, a statement in whole agreement with the literature date, [14—16]

Table 2

Maxima of IR absorption

Compound	$\nu_{N\equiv C}$ cm^{-1}	ν_{S-C} cm^{-1}
(N-cetyl-py)$_2$Hg(SCN]$_2$Cl$_2$]	2109 vs	680 s
(N-cetyl-α-pic)[Hg(SCN)$_2$Cl]	2125 m[a]	710 m
(N-cetyl-β-pic)[Hg(SCN)$_2$Cl]	2125 m[a]	680 m
(N-cetyl-γ-pic)[Hg(SCN)$_2$Cl]	2125 w	715 vw
(N-cetyl-2,4-lut)[Hg(SCN)$_2$Cl]	2125 w[1]	

a) in chloroform ~ 10^{-2}M.

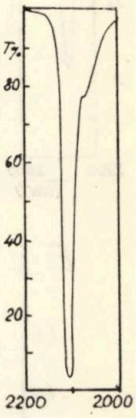


Fig. 1. IR spectrum of (N-cetyl-py)$_2$[Hg(SCN)$_2$Cl$_2$]

The absorption spectra in the 200—400 nm range have been determined. All compounds R$_n$[Hg(SCN)$_2$Cl$_n$], where n = 1,2, show the band proper of the cation, λ_1, and a second band λ_2, in the 200—230 nm range, which we assign to the anion [Hg(SCN)$_2$Cl$_n$]$^{n-}$

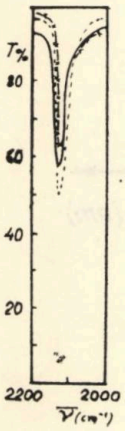


Fig. 2. IR spectrum:

— ———— (N-cetyl-α-pic)[Hg(SCN)$_2$Cl]

— — — — — (N-cetyl-β-pic)[Hg(SCN)$_2$Cl]

- x - x - x - x - (N-cetyl-γ-pic)[Hg(SCN)$_2$Cl]

The intensity and the position of the absorption maximum λ_2 difers for every cation, its influence being thus once again pointed out.

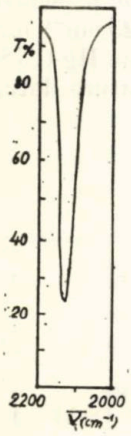


Table 3

Absorption maxima (λ_{max}) in the 400-200 nm range

Compound	$\lambda_1$max in nm	$\lambda_2$max in nm
(N-cetyl-py)$_2$[Hg(SCN)$_2$Cl$_2$]	258–259	207
(N-cetyl-α-pic)[Hg(SCN)$_2$Cl]	266	208–209
(N-cetyl-β-pic)[Hg(SCN)$_2$Cl]	266 270 sh	207
(N-cetyl-γ-pic)[Hg(SCN)$_2$Cl]	256	225 210 mm
(N-cetyl-2,4-lut)[Hg(SCN)$_2$Cl]	261	225 210 sh

Fig. 3. IR spectrum of (N-cetyl-2,4-lut)[Hg(SCN)$_2$Cl]

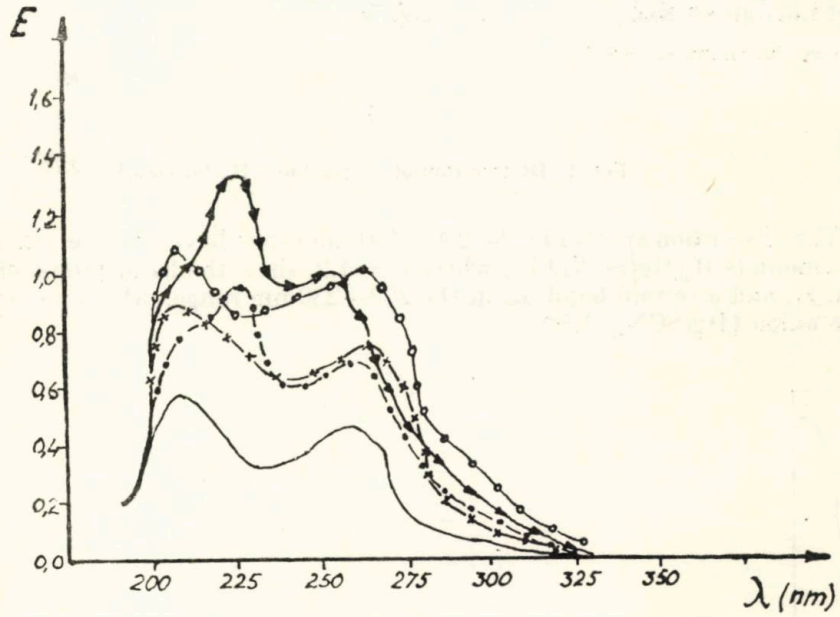


Fig. 4. UV absorptionspectrum of the following compounds:

——————— (N-cetyl-py)$_2$[Hg(SCN)$_2$Cl$_2$]
- o - o - o - o - o (N-cetyl-α-pic)[Hg(SCN)$_2$Cl]
- x - x - x - x - x (N-cetyl-β-pic)[Hg(SCN)$_2$Cl]
— ▶ — ▶ — ▶ (N-cetyl-γ-pic)[Hg(SCN)$_2$Cl]
— . — . — . — . (N-cetyl-2,4-lut)[Hg(SCN)$_2$Cl]

EXPERIMENTAL

We have used $Hg(SCN)_2$ Merck p.a. The quaternary ammonium chloride, RCl, has been synthetized according to the literature [17]. The determination of mercury [18] occurred by the disintegration of the compounds with iodine-potassium iodide in conc. H_2SO_4 medium and it is precipitated as $[Cuen_2][HgI_4]$ · SCN^- and Cl^- have been gravimetrically determined according to Furman [19] method, with some slight modifications brought by us.

In a sample (after alkaline disintegration, filtering and HNO_3 2N acidifying), Cl^- and SCN^- have been precipitated with $AgNO_3$ and weighed.

In a parallel sample, subsequent to $AgNO_3$ precipitation, the product (filtered off and washed) has been boiled for 1 h with conc. HNO_3, when AgSCN decomposition occurs and only AgCl is left, which has been filtred and weighed. Knowing the amount of AgCl, due to the difference, we can obtain, from the first sample, the amount of AgSCN.

The absorption spectra have been determined with a UNICAM SP 800 spectrophotometer, in the 200—400 nm range, using the ethanol solutions of the respective combinations, of approximate concentration $2,5 \times 10^{-4}$, and 0,2 cm pats.

The IR spectra have been determined either in KBr pellets or in chloroform solution $\sim 10^{-2}$M with a Zeiss-Jena UR-10 spectrophotometer.

Preparation of mixed chlorthiocyanatomercurates (II).

$$R_n[Hg(SCN)_2Cl_n]$$

All the compounds $R_n[Hg(SCN)_2Cl_2]$ where n = 1,2 have been prepared in the same way from mercury thiocyanate and RCl in a 1:1 molar ratio. $Hg(SCN)_2$ has been solved in $\sim$ 50 ml ethanol, in the warm, and to resulting solution, RCl solved in ethanol, has been added under continuous stirring. Subsequent to ice-cooling, the crystalline product separated, which has been vacuum-filtered and the dried at room temperature. On the recrystallization from ethanol no substance has been kept.The results of the analyses are listed in the table. 4

Table 4

Analytical results

Compound	Found %			Calculated %		
	Hg	Cl	SCN	Hg	Cl	SCN
(N-cetyl-py)$_2$[Hg(SCN)$_2$Cl$_2$	20,11	7,08	11,60	20,15	7,14	11,71
(N-cetyl-α-pic)[Hg(SCN)$_2$Cl]	30,24	5,32	16,62	29,90	5,28	17,29
(N-cetyl-β-pic)[Hg(SCN)$_2$Cl]	29,93	5,65	17,02	29,90	5,28	17,29
(N-cetyl-γ-pic)[Hg(SCN)$_2$Cl]	29,24	5,18	16,98	29,90	5,28	17,29
(N-cetyl-2,4-lut)[Hg(SCN)Cl]	29,04	5,06	17,01	29,20	5,16	16,20

27-VI-7912

Departement of Inorganic Chemistry

BIBLIOGRAPHY

[1] D. M. Czakis-Sulikowska, Roz. Chem., *38*, 1435 (1964)
[2] D. M. Czakis-Sulikowska, Roz. Chem., *40*, 1821 (1966)
[3] D. M. Czakis-Sulikowska, Stud. Soc. Sci. Torunensis, Sec. B, 2, nr. 5 (1960)
[4] D. M. Czakis-Sulikowska şi A. Swinarski, Roz. Chem. *36*, 389 (1962)
[5] A. K. Agrawal şi R.C. Mehrotra, Z. anorg. allg. Chem. *312*, 230 (1961)
[6] A. K. Agrawal şi B. Tripathi, J. Prakt. Chem., *38*, (3—4), 119 (1968)
[7] A. N. Sergeeva, L. A. Kiseleva şi S. M. Galitskaya, Zh. Neorg. Khim. *16* (8), 2057 (1971)
[8] J. Sumer şi R. Roland, Inorg. Chim. Acta, *4* (2) 291 (1970)
[9] M. Stan şi F. Zălaru, Analele Univ. Buc., Seria Sr. Nat. Chimie, *XIX*-nr. 2, 55 (1970)
[10] M. Stan, F. Zălaru şi G. S. Inescu, Analele Univ. Buc., Seria St. Nat. Chimie *XX*-nr. 1 (1971)
[11] M. Stan, F. Zălaru, Analele Univ. Buc., Seria St. Nat. Chimie *XX* — nr. 2 (1971)
[12] L. Pauling, J. Chem. Soc., 1461 (1948)
[13] M. Stan, D. Văcărescu, Analele Univ. Chim. Buc., Seria St. Nat. Chimie, *XVII* nr. 2 — 15 (1968)
[14] J. Lewis, R. S. Nyhlom şi P. W. Smith, J. Chem. Soc., 4591 (1961)
[15] P.C.H. Mitchell şi R.J.P. Williams, J. Chem. Soc., 1912 (1960)
[16] A. Tramer, J. Chim. Phys. *59*, 232 (1962)
[17] E. Angelescu, A. Nicolescu şi Em. Bărbulescu, Studii şi Cercetări Chimice, Acad. R.P.R., *2*, 357 (1961)
]18] D. Pirtea, I. Albescu, Stud. şi Cercet. Chim., Acad. R..R. *1*, 137 (1959)
]19] N. H. Furman, Standard methods of Chimical analysis, vol I, 6 Ed. 1962 pag 340

STUDIUL REACTIVITĂȚII DERIVATULUI DIBROMURAT DIN SERIA 3,4 CICLOHEXEN BICICLO [3,3,1] NONAN 9 ONA

N. BĂRBULESCU, A. STRATULĂ-CIOBANU, M. LUNGU

S-a urmărit punerea în evidență a reacționabilității 10,13 dibrom 3,4 ciclohexen biciclo [3,3,1] nonan 9 onei, bromul fiind în poziție alilică.

Astfel s-au preparat o serie de săruri duble de amoniu cuaternar cu piridina, α picolina, piperidina, morfolina, urotropina, tioureea și trietilamina.

Compușii obținuți au fost caracterizați prin metode chimice și fizice chimice.

În unele lucrări anterioare (1) s-au stabilit condițiile de obținere ale 10,13 dibrom 3,4 ciclohexen biciclo [3,3,1] nonan 9 onei cu N bromsuccinimidă și brom.

Boromurarea, conform datelor de literatură (2—5), are loc în poziție alilică printr-un mecanism homolitic.

În lucrarea de față am urmărit să punem în evidență reacționabilitatea derivatului dibromurat obținut.

Se știe, că derivații halogenați în poziție alilică prezintă o reacționabilitate mărită. În cazul de față, constatările experimentale au scos în evidență o stabilitate mică a produsului; de altfel randamentul mic (1) în derivat dibromurat (substanță solidă de culoare alb gălbui) este o consecință pe de o parte a greutăților intervenite în separare iar pe de altă parte a instabilității produsului care în prezența aerului și a luminii, în timp, trece într-un lichid de culoare brun roșcată. Credem că între altele, are loc și o reacție de dehidrobromurare cu aromatizarea inelului.

Avînd în vedere aceste aspecte am încercat să punem în evidență comportarea deosebită pe care o prezintă, printr-o serie de transformări.

Astfel s-au preparat o serie de compuși noi, săruri de amoniu, conform schemei.

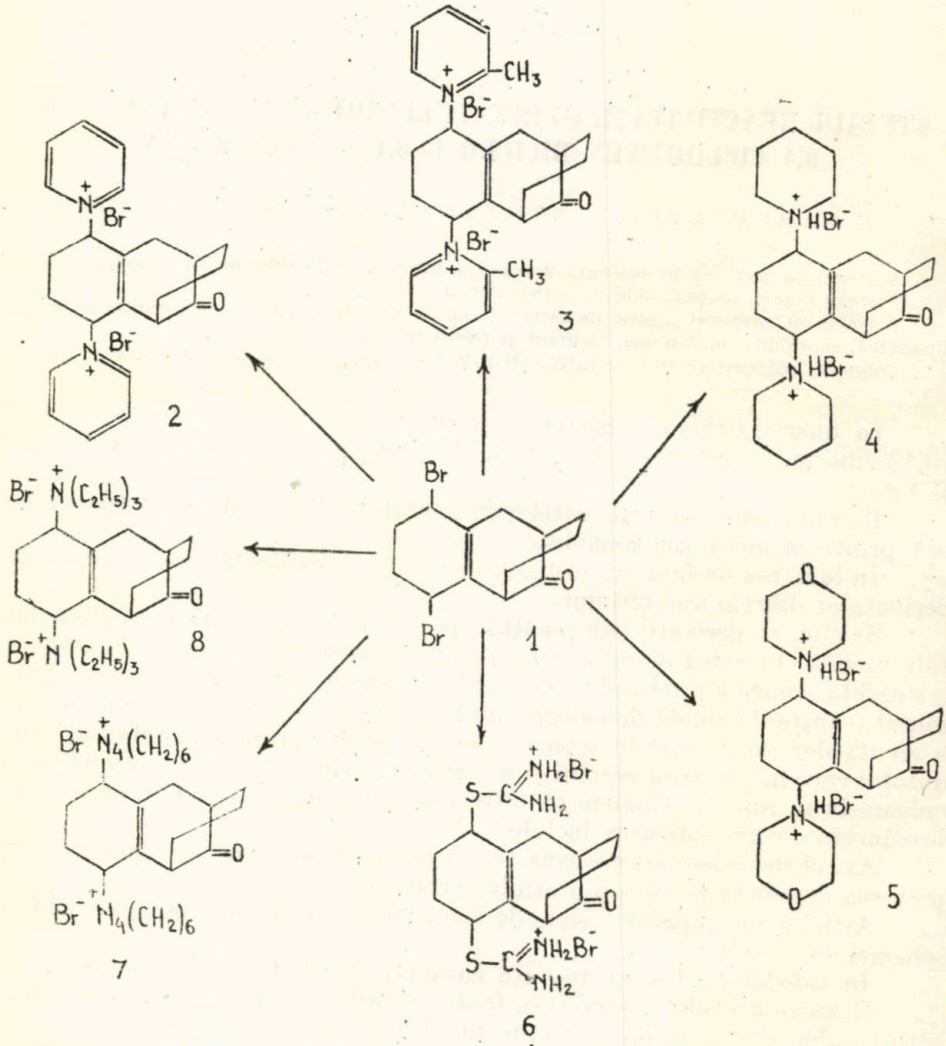
În tabelul № 1 sunt trecute caracteristicile fiecărei substanțe.

Dozarea azotului a condus în toate cazurile la concluzia că s-au format săruri duble de piridiniu, picoliniu, morfoliniu, etc.

Studiile de solubilitate au scos în evidență că toate sărurile de amoniu cuaternar sînt solubile în apă și alcool și insolubile în eter și cloroform.

Compușii obținuți au fost, de asemenea, caracterizați prin spectroscopie IR.

În tabelele 2 — 8 sînt redate principalele frecvențe caracteristice din spectrele IR ale fiecărei substanțe în parte, numerotate conform schemei de preparare.


CH3
Br⁻
=O
2
3
HBr⁻
4
Br
1
5
NH2Br⁻
NH2
S–C
6
Br⁻ N(C2H5)3
8
Br⁻ N4(CH2)6
7

Tabelul nr. 1

Nr.	Culoare	P.t.°C	Formula substanţei	Masa moleculară	N%	
					calculat	găsit
2	albă	176	$C_{23}H_{26}ON_2Br_2$	506	5,50	5,35
3	albă	174	$C_{25}H_{30}ON_2Br_2$	534	4,99	4,90
4	galbenă portocaliu	213	$C_{23}H_{38}ON_2Br_2$	518	5,40	5,35
5	galbenă	194	$C_{21}H_{34}O_3N_2Br_2$	522	5,36	5,30
6	albă	186	$C_{15}H_{24}ON_4S_2Br_2$	500	11,20	11,09
7	galbenă	168	$C_{25}H_{40}ON_8Br_2$	628	17,83	17,76
8	albă	236	$C_{25}H_{46}ON_2Br_2$	550	4,81	4,78

Tabelul nr. 2

Nr.	Atribuire	cm^{-1}
1	ν N^+Br^-	658, 680
2	ν C—H (piridină)	785, 1090, 1138
3	ν 	1260, 1353
4	ν 	1490, 1635, 3050
5	ν C = 0	1734
6	ν C—H (cap de punte)	2956

Tabelul nr. 3

Nr.	Atribuirea	cm^{-1}
1	ν N^+Br^-	680
2	ν C-H (picolină)	785, 1090, 1138
3	ν 	1260, 1353
4	ν 	1490, 1635, 3050
5	ν C = 0	1730
6	ν C-H (cap de punte)	2960

Tabelul nr. 4

Nr.	Atribuirea	cm^{-1}
1	vibraţii de inel	862, 938, 950
2	ν N—H (suprapus cu vibraţia grupării CH_2)	1165, 1405, 1438, 1465, 2745—2765, 2815—2845
3	ν NH (vibraţii de deformaţie)	1590
4	ν C=O	1720
5	ν C—H (cap de punte)	2960
6	ν N^+HX^-	3100—3200 (bandă lată)
7	ν  NH	3400 (bandă lată)

Tabelul nr. 5

Nr.	Atribuirea	cm^{-1}
1	vibraţii de inel	870
2	ν C—O—C (inel eteric)	900, 1050, 1103 1230, 1310
3	ν N^+H	1405, 1430, 1460 2725-2785 (bandă lată)
4	ν NH	1570
5	ν C = O	1710
6	ν N^+Br^- suprapus cu ν CH cap de punte	2900—3200
7	ν O  NH	3400

Tabelul nr. 6

Nr.	Atribuirea	cm^{-1}
1	se suprapun: ν C—N ν N=C—S— ν C—S—C	705 (bandă lată)
2	ν NH_2 cuplat cu ν C—N	1091
3	ν $\overset{+}{N}$=C—S—	1120
4	ν C—N cuplat cu ν NH_2	1405
5	ν C = C	1600
6	ν NH_2 suprapus cu ν C=N—	1600—1660
7	ν C=0	1723
8	ν N^+HBr^-	3140 (groapă)

Tabelul nr. 7

Nr.	Atribuirea	cm^{-1}
1	ν CH_2—N	1015, 1060, 1110, 1150
2	ν amine terțiare heterociclice	1206, 1266, 1290, 1310
3	ν $>N^+<$	1405, 1463
4	ν C=C	1630
5	ν C=O	1720
6	ν CH (cap de punte)	2860 (umăr)

Tabelul nr. 8

Nr.	Atribuirea	cm^{-1}
1	$\nu > \overset{\vert}{\underset{\vert}{N^+}}$	1465
2	ν C=C	1630–1640
3	ν C=O	1720
4	ν C–H (cap de punte)	2960

Sărurile duble de amoniu cuaternar se obţin în condiţii uşor accesibile, prin simplă şedere la temperatura camerei (derivatul dibromurat şi amina fiind luate în raportul 1:2), cîteva zile, pentru piridină şi picolină; în cazul piperidinei, morfolinei şi trietilaminei prin încălzire la reflux cu exces de amină.

Pentru obţinerea sării duble de izotiouroniu s-a refluxat derivatul dibromurat şi tiouree în raportul 1:2 în acetonă, iar pentru urotropină drept solvent s-a folosit cloroformul.

Condiţiile uşoare de obţinere a sărurilor duble de amoniu cuaternar constituie un argument pentru reacţionabilitatea crescută a dibrom derivatului din seria ciclohexen 3,4 biciclo [3,3,1] nonan 9 onă.

Menţionăm că randamentele sînt cantitative.

7-VII-1972

Catedra de Chimie Organică

BIBLIOGRAFIE

[1] Bărbulescu, N., Stratulă-Ciobanu, A., Corneanu, M. şi Şas. I. sub tipar la Analele Univ.
[2] Ziegler, K., Spath, A., Schaaf, E. şi Winkelmann, E. Ann Chem. Liebigs. *551*, 80, [1942)
[3] Schmidt, E. şi Karrer, P. Helv. Chim. Acta. *29*, 573 (1946)
[4] Horner, W. şi Winkelmann, H. Angew. Chem. *71*, 349, (1959)
[5] Dauben, J. H., McCoy, L.L. J. Amer. Chem. Soc. 81, 4863, (1959)

L'ÉTUDE DE LA REACTIVITÉ DU DIBROME DÉRIVÉ DE LA SÉRIE 3,4 CYCLOHÈXENE BICYCLO [3,3,1] NONANE 9 ONE

RÉSUMÉ

Les études ont établi la reactivité du 10,13 dibrome 3,4 cyclohèxene bicyclo [3,3,1] nonane 9 one, le brome étant en position allylique.

On a preparé des sels doubles des ammoniums quaternaire avec la pyridine, α pycoline, piperidine, morpholine, urotropine, thiourée et trietylamine.

Les composés obtenus ont été caracterisés par des methodes chimiques et physico-chimiques,

STUDII ELECTROFORETICE PRIVIND VARIAȚIA MOBILITĂȚILOR UNOR COMPLEXONAȚI METALICI

ELENA JERCAN și ADRIANA STRATULAT

În prezenta lucrare s-a studiat electromigrarea zonală a unor complexonați metalici cu EDTA, în funcție de concentrația acestuia și de pH. S-au măsurat mobilitățile electroforetice și s-au tras concluzii asupra comportamentului lor electrocromatografic, în mod comparativ, în vederea realizării unor separări.

Metoda electrocromatografică zonală permite realizarea unor separări cu eficiență mare, dacă în electrolitul de bază se introduce un agent formator de complex, care conduce la formarea unor combinații complexe caracterizate prin stabilități cît mai deosebite. Dacă stabilitățile complecșilor nu sînt prea diferențiate, se poate acționa asupra modificării echilibrelor dintre ionii simpli și ionii complecși prin impunerea unor anumiți parametri experimentali, astfel încît variindu-se mobilitățile electroforetice să se ajungă la o distanțare pronunțată între zonele de electromigrare și în consecință la separare.

În această lucrare s-a întreprins un studiu sistematic al parametrilor experimentali care influențează variația mobilităților electroforetice, pentru un număr de zece elemente, în prezența agentului complexant, anionul etilendiaminotetraacetic, cu scopul găsirii unor condiții optime pentru realizarea separărilor.

În literatura de specialitate există unele cercetări asupra stabilirii direcției de electromigrare, în prezența a diferiți agenți de complexare, printre care și a complexonului EDTA. Astfel, menționăm lucrările lui J. Miller și N. F. Pickering [1], K. Macek și R. Pribil [2], H. G. Mukerjee [3], A. K. Majumdar [4], J. Sherma și G. H. Evans [5], precum și cele ale lui H. H. Strain și T. Sato [6].

În unele studii anterioare [7] s-a precizat importanța pe care o are stabilirea parametrilor de lucru pentru obținerea unor separări cît mai eficiente. Astfel, au fost cercetați factorii care influențează, în mod direct, migrarea unei particule sub acțiunea unui cîmp electric, atît în funcție de ionul însuși, cît și în funcție de condițiile mediului în care are loc electromigrarea. În această lucrare, dintre factorii menționați s-au studiat variațiile concentrației anionului ligand EDTA și a concentrației ionilor de hidrogen, considerîndu-i mai importanți în privința influenței asupra mobilităților ionoforetice, iar condițiile referitoare la suport, voltaj și timp de elctroforeză s-au menținut constante.

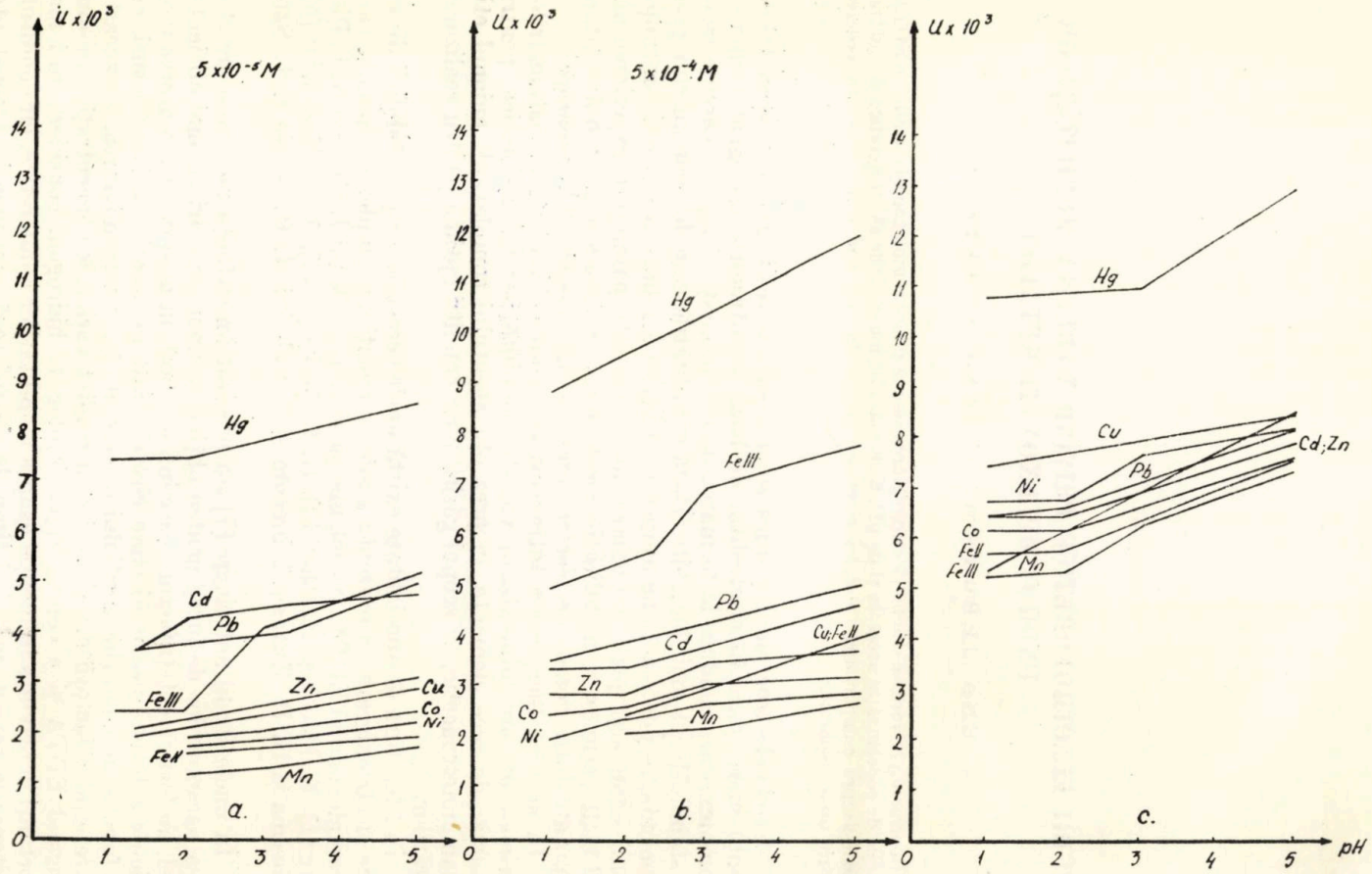


Fig. 1 Variaţia mobilităţilor electroforetice, în funcţie de pH
a) Variaţia mobilităţilor electroforetice pentru concentraţia în EDTA, 5×10^{-5}M
b) Variaţia mobilităţilor electroforetice pentru concentraţia în EDTA, 5×10^{-4}M
c) Variaţia mobilităţilor electroforetice pentru concentraţia în EDTA, 5×10^{-3}M

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Determinările de electromigrare s-au realizat cu un aparat Karl Zeiss Jena tip E.R.I. —10.

Valorile de pH au fost verificate cu ajutorul pH-metrului Dr. Schwabe.

S-au folosit soluţii apoase ale sărurilor elementelor studiate, azotaţi sau sulfaţi, de concentraţie 5×10^{-2} M.

Electroliţii de bază cuprindeau soluţii tampon de $HCl-CH_3COONa$ tip Walpole, precum şi diferite concentraţii în EDTA cuprinse între 5×10^{-3}M şi 5×10^{-5}M.

Ca mediu de stabilizare s-a folosit hîrta Whatman nr. 1, tăiată sub formă de benzi, iar probele au fost menţinute două ore la un voltaj de 200 V, după trecerea timpului de precondiţionare a aparatului de 30 minute.

Revelarea zonelor de migrare s-a realizat cu diverşi reactivi organici de culoare sau cu sulfură de amoniu, după ce în prealabil se proceda la distrugerea complexonaţilor cu HCl 10%.

Deplasarea ionilor metalici a fost considerată, în mod convenţional, ca pozitivă, iar mişcarea anionică, ca negativă.

Rezultatele experimentale sînt prezentate în figura 1 în care s-au trasat grafic variaţiile mobilităţilor electroforetice ($cm^2V^{-1}min^{-1} \times 10^3$) măsurate în funcţie de pH pentru diferite concentraţii în agentul ligand EDTA.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Din figura 1 rezultă deplasarea elementelor sub formă de complex anionic, chiar la valori mici de pH şi concentraţii mici în ligand. În general, din analiza acestor figuri se constată o electromigrare anionică cu atît mai accentuată cu cît concentraţia în ligand este mai mare; în mod analog, o variaţie asemănătoare se observă la creşterea pH-ului. Această manifestare este corespunzătoare deplasării echilibrului în sensul creşterii concentraţiei anionului combinaţiei complexe care se formează.

Un comportament mai deosebit îl prezintă ionul Fe^{3+}, a cărui mobilitate, în condiţiile experimentale arătate, ar fi trebuit să se situeze deasupra celei corespunzătoare mercurului, conform valorii stabilităţii mari a complexonatului său. În realitate, se constată că ionul de fier trivalent prin mobilitatea sa se situează sub cel de mercur bivalent. Acest comportament apare explicabil, avînd în vedere prezenţa ionilor acetat în electrolitul de bază constituit din amestecul tampon şi EDTA şi cunoscînd tendinţa ionului feric de a forma uşor acetato-complecşi. Valoarea constantei condiţionale de stabilitate a complexonatului feric scade, deoarece în formula acesteia intervin pe lîngă constanta de stabilitate a complexonatului, parametrii α-globali introduşi de Schwarzenbach, printre care şi cel corespunzător reacţiei competitive cu cel de al doilea agent ligand prezent în sistem, respectiv anionul acetat.

Acelaşi comportament ar fi fost de aşteptat şi de la elementele crom trivalent şi aluminiu trivalent ale căror determinări experimentale n-au fost consemnate în graficele prezentate, deoarece s-au ridicat probleme în privinţa revelării zonelor.

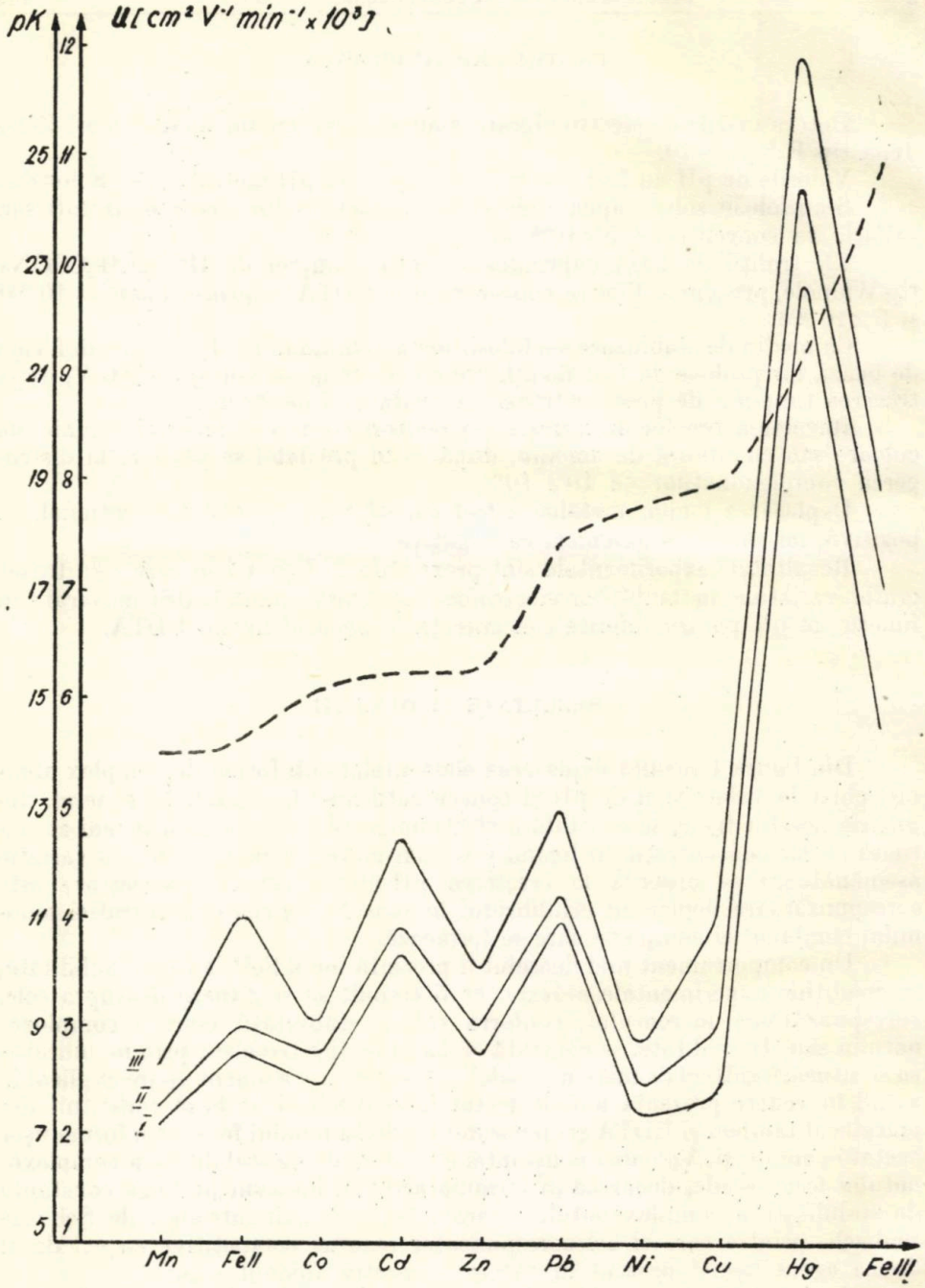


Fig. 3. Variaţia mobilităţilor electroforetice în funcţie de elementele studiate. (Concentraţia în EDTA de 5×10^{-4}M)

I. Valorile mobilităţilor pentru pH = 2
II. Valorile mobilităţilor pentru pH = 3
III. Valorile mobilităţilor pentru pH = 5

Dificultăţi de revelare au fost întîmpinate şi în cazul elementelor alcalino-pămîntoase, ale căror mobilităţi n-au fost înregistrate pe grafice, neobţinîndu-se rezultate suficient de precise şi reproductibile. Se poate totuşi face observaţia că aceste elemente au prezentat zone de electromigrare către domeniul pozitiv, acesta fiind în concordanţă cu tendinţa lor, comparativ mai mică, de a forma complexonaţi metalici.

Pentru a putea trage concluzii asupra celor mai bune condiţii experimentale, privind obţinerea unei cît mai mari distanţări între zonele de electromigrare, s-au prezentat în figura 2 variaţiile mobilităţilor electroforetice, corespunzătoare elementelor studiate, pentru trei valori reprezentative de pH şi de concentraţie în ligand şi anume: pH $= 2$; 3 şi 5 şi concentraţie în EDTA: 5×10^{-5}M; 5×10^{-4}M şi 5×10^{-3}M.

Precizăm că folosirea unor concentraţii în EDTA în afara acestui interval nu conducea la rezultate sensibil diferite.

Studiul acestei figuri arată o netă aglomerare a zonelor şi în consecinţă o separare mai puţin eficientă, pentru concentraţia cea mai mare în ligand şi anume 5×10^{-3}M, la toate valorile de pH. Aceasta se explică prin faptul că stabilitatea complexonaţilor este destul de mare, în aceste condiţii, pentru a permite o electromigrare negativă apropiată chiar şi pentru valori mici de pH.

De asemenea, aglomerarea zonelor mai poate fi observată pentru concentraţia anionului complexant 5×10^{-5}M, dar de data aceasta în dependenţă de valorile pH. Astfel, aglomerarea zonelor la această concentraţie de ligand merge descrescător odată cu creşterea pH-ului. Din cele arătate, se pot considera ca optime pentru scopul propus, condiţiile experimentale corespunzătoare concentraţiei în ligand de 5×10^{-4}M şi intervalului de pH cuprins între 3 şi 5, la care figura 2 ne indică cele mai pronunţate diferenţe în mobilităţi.

În figura 3 este reprezentată variaţia mobilităţilor în funcţie de elementele studiate, pentru o aceeaşi concentraţie în ligand (5×10^{-4}M) la cele trei valori de pH menţionate.

Distanţele între zonele care apar pe electroferogramă, pentru amestecuri binare sau formate din mai multe componente, pot fi apreciate după diferenţa corespunzătoare dintre valorile de mobilitate înregistrate pe ordonată. Observaţiile experimentale indică, pentru condiţiile de lucru amintite, posibilitatea vizualizării zonelor la o diferenţă minimă de 0,6 unităţi de mobilitate măsurate în $cm^2V^{-1}min^{-1} \times 10^3$.

De asemenea, în figura 3 este reprezentată prin linie întreruptă, variaţia valorilor logaritmice ale constantelor de instabilitate corespunzătoare complexonaţilor elementelor cercetate, pentru a scoate în evidenţă influenţa acestora asupra mobilităţilor anionilor complecşi. Din figură rezultă că această dependenţă este mai puţin pronunţată pentru elementele asupra cărora acţionează puternic efectul perturbator dat de alţi anioni prezenţi în electrolitul purtător conţinînd soluţia tampon şi agentul de complexare.

CONCLUZII

Prezenţa complexonului EDTA în electrolitul de bază conduce la diferenţe în mobilităţile electroforetice ale elementelor. Aceste diferenţe sînt cu atît mai accentuate cu cît acţionînd asupra parametrilor experimentali se

poate modifica echilibrul de formare al combinaţiilor complexe, astfel încît să se ajungă la distanţări mai pronunţate între zonele de electromigrare. Se pot găsi anumiţi factori optimi pentru care eficienţa separărilor să fie bună. Această eficienţă se apreciează cu uşurinţă în condiţiile de lucru impuse, din variaţiile de mobilitate corespunzătoare ionilor studiaţi, înregistrate pe grafice.

3—VI—1972

Catedra de Chimie Analitică

BIBLIOGRAFIE

1. J. Miller şi W. F. Pickering, Journal and Procedings Royal Society, *95*, 125 (1961)
2. K. Macek şi R. Pribil, Z. Analyt. Chem., *149*, 126 (1956)
3. H. G. Mukerjee, Z. Anal. Chem., *156*, 189; *157*, 411 (1957)
4. A. K. Majumdar, Anal. Chim. Acta, *15*, 547 (1956); *17*, 541 (1957)
ä. J. Sherma şi G. H. Evans, Anal. Chem., *35*(2), 224 (1957)
6. H. H. Strain şi T. Sato, Analyt. Chem., *26*, 267 (1954)
7. Gr. Popa şi E. Jercan, Analele Univ. Buc. Chimie, *1*, 7 (1969)

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОДВИЖНОСТЕЙ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОНАТОВ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Изучалась зональная электромиграция десяти элеменов в присутствии ЕДТА, в зависимости от ее концентрации и pH. Измерялись подвижности этих ионов и таким образом были получены сравнительные данные по электрохроматографическому их поведению, в виду осуществления некоторых разделений.

Изучение экспериментальных оптимальных условий, предписываемых получению наибольших расстояний между зоннами электромиграции, соответствуют концентрации ЕДТА в 5×10^{-4} M и pH, заключенного между 3 и 5.

Эффективность разделений некоторых двукомпонентных или многокомпонентных смесе й. может быть оценена из разностей подвижности, описываемых графиками, соответствующих составным элементам.

ELECTROPHORETIC STUDIES ABOUT THE VARIATION OF MOBILITY OF SOME METALLIC COMPLEXONATES

ABSTRACT

The present paper deals with the variation of the zonale electromigration of ten elements, with the concentration in EDTA and with the pH. The mobility of these ions was measured and in this manner comparative informations were obtained about their electrochromatographic behaviour, in view of some separations.

From the experiments carried on, the optimum conditions imposed in the purpose to obtain as large as possible distances betwen the zones of electromigration, are the 5.10^{-4}M EDTA concentration and the pH = 3—5. The efficacity of the separations of binary or multiple mixtures, may be appretiation from the differences of mobility plotted on the graphs corresponding to the component elements.

DETERMINATION CINETIQUE DU FER AVEC ERIOCROM NOIR T

COSTACHE DUMITRU

Dans le présent ouvrage on etudie la détérmination des traces de fer qui catalysent la réaction d'oxydation du Eriochrom noir T par l'eau oxygénée en milieu alcalin

On a mesuré la variation avec le temps de la densité optique pour $\lambda = 533$ nm et on a construit le graphique d'etalonnage. On a calculé les constantes de vitesse des réactions avec différentes quantités de catalyseur.

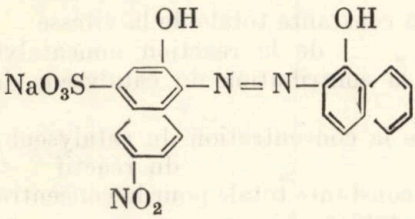
On a procédé à des déterminations en présence d'autres ions. La méthode peut être appliquée à l'intervalle de concentration $3{,}85 \cdot 10^{-7} - 23{,}13 \cdot 10^{-7}$ g Fe/cc.

La méthode cinétique récemment incluse dans l'arsénal de l'analyse chimique prend une importance de plus en plus grande.

La détermination des éléments en très petites quantités préoccupe à l'heure actuelle de nombreuc chimistes. Dans le cas du fer, on connaît de nombreuses déterminations cinétiques dans la littérature [1—7].

Dans le présent ouvrage on a déterminé des traces en utilisant l'effet catalytique que cet élément présente dans réaction d'oxydation du Eriochrom noir T avec de l'eau oxygénée, en milieu alcalin.

Le réactif proposé ayant la formule chimique



et qui en milieu alcalin est oxydé par l'eau oxygénée, donnant des produits de réaction incolores.

PARTIE EXPERIMENTALE

Réactifs : La solution de réactifs a été preparée par dissolution du Eriochrom noir T dans de l'alcool ethylique, en obtenant une concentration de 0,02%. La solution de l'eau oxygenee a été $4{,}10 \cdot 10^{-3}$%.

La concentration du solution de KOH a été 1N.

Appareillage: On a travaillé avec une spectrophotomètre horizontal Pulfrich-Zeiss Jena. La longueur d'onde employée a été $\lambda = 533$ nm.

Mode de travail: On travaille dans des balons jaugés de 25 cc dans lesquels on introduit dans l'ordre suivant: la solution de réactif, la solution de KOH, la solution d'eau oxygénée et des quantités variables de fer d'une concentration de $1{,}92 \cdot 10^{-5}$ g Fe/cc.

On amène au point avec de l'eau bidistillée. On démarre le chronomètre et on agite pluisieurs fois le ballon, après quoi on passe son contenu dans une des cuvres. Dans l'autres on met de l'eau distillèe.

La concentration du substances dans une des cuves e été:

Eriochrom noir T ..... $1{,}60 \cdot 10^{-5}$ g/vcc
H_2O_2 ..... $1{,}64 \cdot 10^{-6}$ g/cc
Fe ..... $3{,}85 \cdot 10^{-7} - 23{,}13 \cdot 10^{-7}$ g/cc

RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'ètude de réaction entre Eriochrom noir T et l'eau oxygénée a permis faire la conclusions que la vitesse de réaction ne change pas avec le temps, c'est-a-dire:

$$-\frac{dC}{dt} = k \tag{1}$$

ceci indique une reaction de l'ordre zero.

Dans ce cas l'expression de la vitesse de réaction se trouve d'après la relation:

$$-\frac{dC_{Erio}}{dt} = k'C_{Erio} = kC_{Erio} + k\, C_{Fe}C_{Erio} \tag{2}$$

dans laquelle:

k' — represente la constante totale de la vitesse
k — „ „ de la reaction noncatalytique.
k_C — „ la contribution du catalyseur dans l'acroissement de la vitesse de reaction.
C_{Fe} — represente la concentration du catalyseur
C_{Erio} — „ „ du réactif

Les valeurs de la constante totale pour la concentrations variées du catalyseur sont données au tableau 1

Tableau No. 1

Valeurs de la constante de vitesse k_{exp}

Conc. du fer g/cc.10^{-7}	Reaction non catalytique	3,85	7,71	11,56	15,42	23,13
$k_{exp} \cdot 10^{-2}$	2,50	2,76	3,30	3,50	3,80	4,50

La concentration du réactif est liée à la densité optique par la relation:

$$D = \varepsilon l \; C_A \tag{3}$$

$$D_0 = \varepsilon l \; C_{A_0} \tag{4}$$

dans laquelle:

D = la densité optique de la solution à une moment donné;

D_0 = „ „ „ au moment initial;

ε et l ont des significations connues.

Après le remplacement et les simplifications nècessaires on obtient:

$$-\frac{dD}{dt} = k \tag{5}$$

Les données expérimentales sont comprises dans le figure 1.

Elle represente les valeurs de la densité optique pour les minutes 6,8 et 10 en fonction de la concentration variée du fer et represent la courbe d'etalonnage.

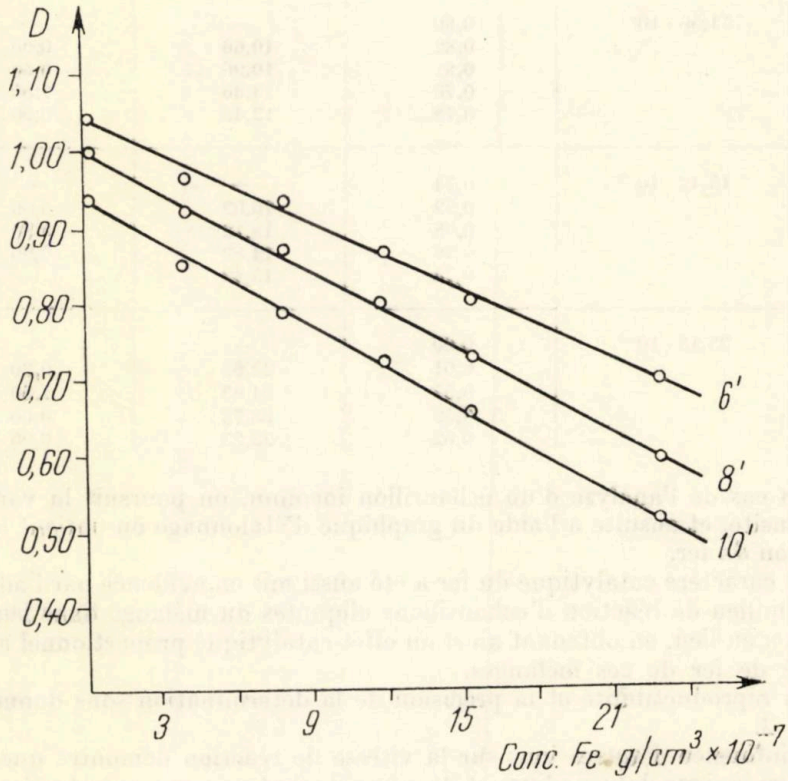


Fig. 1

Tableau No. 2

Reproductibilité et précision de la méthode

On près en consideration les valeurs pour le minute 8).

No. des det.	Fe prélevé en anal. g/cc	D	Fe trouvé en anal. g/cc. 10^{-7}	Difference g/cc · 10^{-7}
	$3,85 \cdot 10^{-7}$	0,94	—	—
1		0,92	4,75	0,90
2		0,96	2,65	1,20
3		0,95	3,55	0,30
4		0,93	4,45	0,60
	$7,71 \cdot 10^{-7}$	0,87	—	—
1		0,90	6,21	1,50
2		0,88	7,41	0,30
3		0,88	7,41	0,30
4		0,86	8,31	0,60
	$11,56 \cdot 10^{-7}$	0,80	—	—
1		0,82	10,66	0,90
2		0,81	10,96	0,60
3		0,76	13,36	1,80
4		0,78	12,46	0,90
	$15,42 \cdot 10^{-7}$	0,74	—	—
1		0,72	16,02	0,60
2		0,75	15,12	0,30
3		0,76	14,52	0,90
4		0,74	15,42	—
	$23,13 \cdot 10^{-7}$	0,60	—	—
1		0,61	22,83	0,30
2		0,57	24,63	1,50
3		0,59	23,73	0,60
4		0,62	22,23	0,90

Au cas de l'analyse d'un échantillon inconnu, on poursuit la variation de la densité, et ensuite à l'aide du graphique d'étalonnage on obtient la concentration du fer.

Le caractère catalytique du fer a été aussi mis en evidence par l'addition dans le milieu de réaction d'échantillons aliquotes du mélange dans lequel la réaction a eu lieu, en obtenant ainsi un effet catalytique proportionnel avec la quantité de fer de ces mélanges.

La réproductibilité et la précision de la détermination sons données au tableau 2.

L'influence d'autres ions sur la vitesse de réaction démontre que celle-ci dérange les ions de vanadium et de zinc s'ils sont en une concentration mille fois plus grande que ceux du fer.

Nous concluons que par la réaction d'oxydation du Eriochrom noir T avec de l'eau oxygénée en milieu alcalin on peut déterminer le fer grâce à son effet catalytique, dans l'intervalle de concentration $3{,}85 \cdot 10^{-7}$—$23{,}13 \cdot 10^{-7}$ g Fe/cc.

3-IX-1971 **Chaire de Chimie Analytique**

BIBLIOGRAPHY

[1] K. B. Iatimirski, G. A. Karaceva, Zhur. neorg. Khim., *3*, 352, (1958)
[2] V. V. Budanov, Khim. Khim. Technol., *5*, 47, (1962)
[3] S. U. Kreingold, E. A. Bozhevolnov, L. G. Siniaver, Zavods. Lab., *31*, 508, (1965).
[4] E. I. Iasinskiene, I. I. Birmantac, Khim. Technol., *6*, 981, (1963)
[5] J. H. Wang, J. Amer. Chem. Soc., *77*, 822, (1955)
[6] L. Szebelledy, M. Ajtai, Mikrochim., Acta, *3*, 21, (1938)]
[7] V. V. Budanov, Khim. Technol., *8*, 24, (1965)

Redactor principal: STEFANIA BARBU
Tehnoredactor: ANGELINA DAVIDESCU
Tiraj 1000 ex.

ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI
CHIMIE
Anul XXI — nr. 2 — 1972